

NITRENE BEIM AUFBAU UND ABBAU VON POLYAZAVERBINDUNGEN

Habilitationsschrift

zur Erlangung der *venia legendi*

an der

Philosophischen Fakultät II

der Universität Zürich

vorgelegt von

LIENHARD HOESCH

Zürich 1982

Zentralstelle der Studentenschaft

NITRENE BEIM AUFBAU UND ABBAU VON POLYAZAVERBINDUNGEN

Habilitationsschrift

zur Erlangung der *venia legendi*

an der

Philosophischen Fakultät II

der Universität Zürich

vorgelegt von

LIENHARD HOESCH

Zürich 1982

Zentralstelle der Studentenschaft



Diese Arbeit entstand im Lauf der Jahre 1975 bis 1980 im Organisch-Chemischen Institut der Universität Zürich.

Ich danke Herrn Prof. Dr. A.S. Dreiding für sein stetiges, kritisches und anregendes Interesse an meinen Arbeiten und Herrn Dipl. chem. C. Leuenberger für seinen engagierten Einsatz bei der Synthese von Aziminen und Triaziridinen. Dank gebührt auch den Mitarbeitern des Instituts für Kristallographie und Petrographie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (Herrn Dipl. chem. R. Moor, Frau Dr. R. Grieb und Prof. Dr. A. Niggli) und denen des Laboratoire de chimie physique et de cristallographie, Université Catholique de Louvain (Dr. J.P. Declercq, Dr. G. Germain und Prof. Dr. M. van Meerssche) sowie Herrn Dr. J. Bieri, Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, für Kristallstrukturanalysen.

Im übrigen gilt mein herzlicher Dank allen Kollegen und Mitarbeitern am Organisch-Chemischen Institut der Universität Zürich, die durch beständige gedankliche Begleitung meiner Arbeiten und durch mannigfache praktische Kooperation, insbesondere bei den spektroskopischen und analytischen Untersuchungen (Elementaranalysen und IR.-Spektren unter Leitung von Herrn H. Frohofer; Kernresonanzspektren unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. von Philipsborn; Massenspektren unter Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Hesse), wesentlich zum Gelingen meiner Arbeiten beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

1. Das Interesse an einer Polyazachemie	1
2. Die konstitutionelle Vielfalt von Polyazaverbindungen	5
2.1. Liganz und Kompositionsvielfalt bei Polycarba- und Polyazaverbindungen	5
2.2. Vergleich der Konstitutionsvielfalt bei kompositionell analogen Polycarba- und Polyazaverbindungen mit kovalent gebundenen Substituenten	7
2.3. Klassifizierung von Polyazagerüsten	10
2.4. Zusätzliche Konstitutionsvielfalt bei Polyazaverbindungen durch semipolare Substituentenbindung	13
3. Strukturaspekte	15
3.1. Auswahl der von uns bearbeiteten Polyazaverbindungsklassen	15
3.2. Konstitutionsisomerien	16
3.3. Stereoisomerien	16
3.4. Stereoisomerisierung durch Inversion	17
4. Methoden des Aufbaus von Polyazagerüsten	20
4.1. Radikalische N,N-Verknüpfungen	21
4.2. Synthone für nicht-radikalische N,N-Verknüpfungen	22
4.3. Ion-Ion-Kombination	23
4.4. Reaktionen von ionischen Stickstoffverbindungen mit ungeladenen N-Zentren	25
4.5. N,N-Verknüpfungen zwischen ungeladenen N-Synthonen	27

4.6. Nitrene in N,N-verknüpfenden Reaktionen	28
4.6.1. Nitrenadditionen an N,C-Doppelbindungen	31
4.6.2. Nitrenadditionen an N,N-Doppelbindungen	32
4.6.3. Nitrenadditionen an N,O-Doppelbindungen	38
5. Das Konzept	41
5.1. Die Wahl der Nitrene	41
5.2. Wahl der biliganten N-Synthone	49
6. Addition von Phthalimido-nitren (<u>90</u>) an 1,2-Diazene (<u>107</u>)	52
6.1. Bildung von 2,3-Dialkyl- und 2,3-Diaryl-1-phthalimido-aziminen (<u>111</u>)	52
6.2. Konstitution und Konfiguration der 1-Phthalimido-azimine (<u>111</u>)	60
6.3. Stereoisomerisierung von 1-Phthalimido-aziminen (<u>111</u>)	69
6.3.1. Thermische Stereoisomerisierung	69
6.3.2. Säurekatalysierte Stereoisomerisierung	77
6.3.3. Photolytische Stereoisomerisierung	80
6.4. Thermische Fragmentierung von 1-Phthalimido-aziminen (<u>111</u>)	81
6.5. Photofragmentierung von 1-Phthalimido-aziminen (<u>111</u>)	85
6.6. Hydrazinolyse von 2,3-Diphenyl-1-phthalimido-azimin (<u>111f</u>)	89
7. Addition von Alkoxycarbonyl-nitrenen (<u>91</u>) an 1,2-Diazene (<u>107</u>)	91
7.1. Bildung, Konstitution und Konfiguration von 1-Alkoxycarbonyl-aziminen (<u>148</u> und <u>149</u>)	92
7.2. Thermolyse von 1-Aethoxycarbonyl-aziminen (<u>148</u>)	102

7.2.1. Thermolyse von 1-Aethoxycarbonyl-2,3-diphenyl-azimin (<u>148f</u>)	102
7.2.2. Thermolyse von 1-Aethoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimin (<u>148d</u>)	104
7.3. Photolyse von 1-Alkoxycarbonyl-2,3-dialkyl-aziminen (<u>148d</u> , <u>148e</u> bzw. <u>149</u>)	105
7.3.1. Bisherige Kenntnisse von Triaziridinen (<u>56</u>)	106
7.3.2. 1-Alkoxycarbonyl-triaziridine (<u>151</u>) durch Photocyclisierung von 1-Alkoxy-carbonyl-aziminen (<u>148</u> bzw. <u>149</u>)	114
8. Addition von Phthalimido-nitren (<u>90</u>) an aromatische und aliphatische Nitrosoverbindungen	126
8.1. (Z)-1-Aryl- und (Z)-1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxide (<u>182</u>) durch Addition von Phthalimido-nitren (<u>90</u>) an aromatische bzw. aliphatische Nitrosoverbindungen (<u>108</u> , R = Aryl bzw. Alkyl)	127
8.2. Photochemische Stereoisomerisierung von (Z)-2-Phthalimido-diazen-1-oxiden (<u>182</u>)	135
8.3. Photolytische Fragmentierung von 2-Phthalimido-diazen-1-oxiden (<u>182/188</u>)	140
8.4. Thermische Fragmentierung von (Z)-1-Phenyl-2-phthalimido-diazen-1-oxid (<u>182a</u>)	143
8.5. Hydrazinolyse von (Z)-2-Phthalimido-diazen-1-oxiden (<u>182</u>)	144
8.6. Addition von Aethoxycarbonyl-nitren (<u>91a</u>) an Nitrosobenzol (<u>108a</u>)	146
9. 2-Phthalimido-diazen-1-oxide (<u>182</u>) und nicht-acylierte, trisubstituierte Triazen-1-oxide (<u>194</u>): Ein Vergleich von Eigenschaften und Bildungswegen	148
9.1. Synthese und Eigenschaften von trisubstituier-ten Triazen-1-oxiden (<u>194</u>)	148

9.2. Trisubstituierte Triazen-1-oxide (<u>194</u>) durch Alkylierung von 1,3-disubstituierten Triazen-1-oxiden (<u>197</u>)	153
9.3. Die Bildungswege von 2-Phthalimido-diazen- 1-oxiden (<u>182</u>) bzw. von trisubstituierten Triazen-1-oxiden (<u>194</u>)	155
10. 1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxide (<u>183</u>)	159
10.1. Addition von Phthalimido-nitren (<u>90</u>) an Nitrosamine (<u>108</u> , $R = NR'_2$)	159
10.2. Versuch zur Addition von <u>90</u> an ein Nitrit (<u>108</u> , $R = OR'$)	165
10.3. Photolyse von (Z)-1-Amino-2-phthalimido- diazen-1-oxiden (<u>183</u>)	166
10.4. Säurekatalysierte Fragmentierung von 1- Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxiden (<u>183</u>)	167
10.5. Aminonitrene bildende Fragmentierungen von 1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxiden (<u>183</u>)	170
11. Strukturanalysen von Aziminen und Diazen-oxiden	178
12. Rückblick und Ausblick	186
12.1. Bildung und Isomerisierung von Polyazaver- bindungen	186
12.2. Azimine und Diazen-oxide als Nitrengenera- toren	191
12.2.1. Photolysen und Thermolysen	191
12.2.2. Intermolekulare nukleophile Additio- nen an Phthalimido-azimine und Phthal- imido-diazen-oxide	192
12.3. Perspektiven	196
Literaturverzeichnis	198



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507223_0018

1. Das Interesse an einer Polyazachemie

Unter den chemischen Elementen nimmt der Kohlenstoff eine Sonderstellung ein, indem er mit seinen Verbindungen als einziges Element ein eigenes Hauptgebiet der Chemie begründet, nämlich die Organische Chemie. Als Grund für diese Sonderstellung des Kohlenstoffs werden die Vielfalt und die Vielzahl der bisher bekannt gewordenen kohlenstoffhaltigen Verbindungen im Vergleich zu denen anderer Elemente angesehen [1], wobei diese Mannigfaltigkeit auf drei Eigenschaften des Kohlenstoffs zurückgeführt wird [1]:

1. seine Fähigkeit, sich mit sich selbst zu Ketten oder Ringen zu verbinden (erstmal 1857 von A.S. Couper [2] als charakteristisch für die Organische Chemie bezeichnet);
2. seine Fähigkeit, bis zu vier Nachbaratome an sich zu binden (Kekulé [3] bezeichnet 1858 als erster diese Eigenart als zur Natur des Kohlenstoffs gehörig und nennt ihn darum "vieratomig");
3. seine Fähigkeit, sowohl ausgeprägt elektronegative als auch elektropositive Liganden zu binden.

Es ist vor allem die erstgenannte Eigenschaft, die häufig als konstituierend für die Organische Chemie angesehen wird¹⁾ und die zur Formulierung des für die Denkweise dieser Disziplin so typischen Begriffs des Gerüsts eines Moleküls geführt hat²⁾, worunter man die Folge (Kette oder Ring) von untereinander als nächste Nachbarn verbundenen Kohlenstoffatomen (bzw. - vor allem in Ringen - von Kohlenstoffatome ersetzenden andersartigen Atomen, den Heteroatomen) versteht, die bei relativ vielen Reaktionen intakt bleibt, es sei denn, es handle sich um sogenannte "Gerüstumlagerungen" oder Fragmentie-

1) Siehe z.B. in einem modernen Lehrbuch [4], wo Organische Chemie als die Chemie der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung bezeichnet wird.

2) Kekulé spricht von Kohlenstoffskelett [3].

rungen. Der Begriff "Gerüst" ist schon deshalb als für die Denkweise der Organischen Chemie typisch anzusehen, weil darin auf die Struktur (Folge von Kohlenstoffatomen) und auf die Reaktivität (relative Inertheit) bezogene Aspekte miteinander zum Ausdruck gebracht werden sollen. Wir wollen den im chemischen Sprachgebrauch offensichtlich bloss vage definierten Begriff "Gerüst" im folgenden nur strukturell verwenden und wie folgt verstehen:

Unter Gerüst eines Moleküls sei die Folge untereinander als nächste Nachbarn verbundener, gleichartiger Atome verstanden. Liegen in einem Molekül mehrere separate Folgen unter sich gleichartiger Atome vor (separat deshalb, weil entweder zwischen Folgen von Atomen der gleichen Sorte andersartige Atome stehen oder weil zwei Folgen verschiedener Atomsorten aneinander grenzen), so sollen solche separaten Atomfolgen als Teilgerüste bezeichnet werden. Das jeweils im Vordergrund stehende Interesse muss im konkreten Fall entscheiden, welches solcher Teilgerüste als das Gerüst der betreffenden Verbindung gelten soll.

Ein Blick über die Grenzen der Organischen Chemie hinweg zeigt rasch, dass die drei genannten Eigenschaften keineswegs nur dem Kohlenstoff eigentümlich sind, sondern dass sich auch andere Elemente wie Silicium, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel mit sich selbst in grösserer Anzahl verbinden und mehrere kovalent gebundene Liganden unterschiedlicher Elektronegativität um sich versammeln können.

Die Sonderstellung des Kohlenstoffs als die Organische Chemie begründendes Element muss also noch einen anderen Grund als die drei genannten, eben dem Kohlenstoff gar nicht allein gehörenden Eigenschaften haben. Es ist vielmehr die Tatsache, dass die belebte Natur sich für den Kohlenstoff als Gerüst bildendes Element entschieden hat, die ein eigenes Wissenschaftsgebiet "Organische Chemie" rechtfertigt. So betrachtet ist dann alle Kohlenstoffchemie immer schon Naturstoffchemie, auch wenn die konkreten, gerade betrachteten Verbindungen nicht (oder noch nicht) aus biologischen Quellen ge-

wonnen worden sind; denn jedes Molekül mit Kohlenstoffskelett ist ein potentielles Naturprodukt.

Unter diesem Gesichtspunkt erscheint nun die Frage von Interesse, ob auch andere Gerüst bildende Elemente schliesslich zu einer der Kohlenstoffchemie vergleichbaren Vielfalt von Molekülen als Bausteine dienen können. Im Rahmen dieser weit gespannten Fragestellung will diese Arbeit einen Beitrag zur Chemie der Verbindungen mit Stickstoffgerüsten leisten. Wir nennen eine solche Chemie im folgenden Polyazachemie und Verbindungen mit Stickstoffgerüsten oder -teilgerüsten Polyazaverbindungen. Entsprechend heissen im folgenden die Kohlenstoffchemie auch Polycarbachemie und ihre Substrate Polycarbaverbindungen.

Das Interesse an Polyazaverbindungen hat verschiedene, spezifisch mit dem Stickstoff zusammenhängende Gründe: (1) Stickstoff ist Nachbar des Kohlenstoffs in der gleichen Reihe des Periodischen Systems der Elemente. Diese Nachbarschaft bringt manche Ähnlichkeiten zwischen den Verbindungen des Kohlenstoffs und denen des Stickstoffs mit sich. Für eine Polyazachemie stellt sich die Frage, ob und inwiefern diese Ähnlichkeiten ausgeprägt genug sind, um die Kohlenstoffchemie als Modell der Stickstoffchemie heranzuziehen, d.h. ob die in der Organischen Chemie entwickelten Vorstellungen angemessen applizierbar sind auf die Phänomene einer Polyazachemie. Umgekehrt wird dort, wo sich die Modellvorstellungen der Organischen Chemie nicht so ohne weiteres auf Polyazaverbindungen anwenden lassen, aus der notwendigen Differenzierung in carbabzw. azaspezifische Modelle eine Präzisierung der für Kohlenstoffverbindungen tauglichen Modellvorstellungen resultieren können. (2) Polyazagerüste sind bisher nur in relativ geringem Umfang bekannt. Die Suche nach Wegen zu noch unbekannten Polyazagerüsten und die Untersuchung der Eigenschaften von neuartigen Polyazaverbindungen füllen weisse Flecken auf der Landkarte unseres positiven Wissens. Ein solches Unterfangen ist schon deshalb besonders reizvoll, weil eine vergleichende Analyse der denkbaren Konstitutionsvielfalt von Polycarba-

bzw. Polyazaverbindungen (s. Kap. 2) zeigt, dass unter gewissen Voraussetzungen die Isomerenvielfalt von Polyazagerüsten grösser ist als diejenige von Polycarbagerüsten. Zudem handelt es sich beim Aufbau neuartiger Polyazastrukturen um synthetische Chemie im eigentlichen Sinne, sofern synthetisch als Gegensatz zu natürlich verstanden wird, denn für die meisten denkbaren Polyazagerüste gibt es keine Prototypen unter den Naturstoffen, wie es für die meisten Typen von Polycarba-
verbindungen der Fall ist. (3) Andererseits sind Stickstoffatome der belebten Natur als Bausteine ihrer Moleküle durchaus nicht unbekannt. Es fehlt lediglich eine natürliche, weit entfaltete Polyazachemie mit zwei und mehr aneinander gebundenen N-Atomen (s. auch ¹⁶⁾). Gleichwohl könnte die Erforschung der Reaktionen von Polyazaverbindungen einen Beitrag zum Verständnis der biochemisch relevanten Stickstoffumsetzungen liefern, z.B. im Zusammenhang mit der Stickstofffixierung in der Frage, auf welcher Oxydationsstufe und mittels welchen Mechanismus das N_2 -Molekül in zwei N_1 -Einheiten auf dem Weg zum NH_3 gespalten wird. Andererseits könnte ein besseres Verstehen dieser Vorgänge neue Wege zur technischen Erzeugung von NH_3 und anderen einfachen Stickstoffverbindungen direkt aus N_2 eröffnen.

Die vorliegende Arbeit entstand vornehmlich aus dem zweitgenannten Interesse an der Synthese und Reaktivität neuartiger Polyazastrukturen und liefert damit empirische Voraussetzungen zur Bearbeitung der erstgenannten Frage nach der Eigenständigkeit einer Polyazachemie, ohne dass dieses Thema im Rahmen der vorliegenden Arbeit in extenso abgehandelt werden könnte.

2. Die konstituierende Vielfalt von Polyazaverbindungen

Im folgenden gehen wir der Frage nach, inwiefern überhaupt eine der Polycarbachemie vergleichbare bzw. sich von ihr unterscheidende Vielfalt von Polyazagerüsten denkbar ist, die ja Voraussetzung für die Entwicklung einer Polyazachemie wäre.

2.1. Liganz und Kompositionsvielfalt bei Polycarba- und Polyazaverbindungen

In neutralen Molekülen³⁾ können Kohlenstoffatome bis zu vier einfach gebundene Liganden⁴⁾ tragen. Den Zustand maximaler Liganz⁵⁾ für alle Kohlenstoffatome in einer Polycarba-Verbindung nennt man gesättigt. Offenkettige, gesättigte Kohlenstoffverbindungen haben die allgemeine Kompositionsformel $C_n R_{2n+2}$, wobei R einfach gebundene Substituenten⁶⁾ bezeichnet.

3) Die folgende Analyse beschränkt sich auf neutrale Moleküle.

Für den Vergleich von Polycarba- mit Polyazaverbindungen ist darauf hinzuweisen, dass beide Gerüstsorten durch Wegnahme eines Liganden⁴⁾ mit dem bindenden Elektronenpaar bzw. ohne dieses zu den entsprechenden Enium-Ionen bzw. Anionen eine den neutralen Gerüsten entsprechende Verbindungsvielfalt liefern können. Bei Polyazagerüsten kommt hinzu, dass jedes N-Atom mittels seines Extra-Elektronenpaares⁷⁾ ein Kation zu den entsprechenden Onium-Ionen binden kann, was den Kohlenstoffatomen ohne Verletzung der Oktettregeln nicht möglich ist.

4) Liganden sind alle nächsten Nachbarn eines Zentralatoms, also weitere Gerüstatome sowie Substituenten⁶⁾.

5) Liganz bezeichnet die Anzahl der Liganden um ein Zentralatom.

6) Als Substituenten seien alle heteronuklearen Atome, also auch Wasserstoffatome, und Atomgruppen (heteronukleare Nachbaratome plus daran gebundene weitere Atome) in unmittelbarer Nachbarschaft von Gerüstatomen verstanden.

Die Stickstoffchemie ist im Unterschied zur Kohlenstoffchemie davon geprägt, dass Stickstoffatome in neutralen Molekülen nur bis zu drei kovalente Bindungen zu Nachbaratomen ausbilden können und dafür als vierten Quasi-Liganden ein Extra-Elektronenpaar⁷⁾ oder einen mittels dessen semipolar⁸⁾ gebundenen Liganden besitzen.

Für gesättigte Polyazaketten ohne semipolar gebundene Substituenten gilt daher als allgemeine Kompositionsformel $N_n R_{n+2}$.

Dies hat für den Stickstoff-Kohlenstoff-Vergleich zwei Konsequenzen: (1) Bei gegebener Anzahl n von Gerüstbausteinen ist die Zahl der Substituenten eines Stickstoffgerüsts n mal kleiner als die eines Kohlenstoffgerüsts, woraus bei gleicher Zahl der Gerüstatome und gleichem Sättigungsgrad, aber untereinander verschiedenen Substituenten ($R^1, R^2, \dots$) eine grössere Anzahl möglicher Kohlenstoffverbindungen folgt. (2) Da sich die Zahl der für Substituenten R verfügbaren Gerüstplätze pro Unsättigung (Mehrfachbindung oder Ring) um 2 erniedrigt, ist bei gegebener Anzahl n von Gerüstbausteinen die Zahl der möglichen Kompositionen, in denen trotz fortschreitender Unsättigung überhaupt noch Substituenten R vorkommen, für Kohlenstoffverbindungen um $n/2$ grösser als für Stickstoffverbindungen.

Es ergibt sich also, dass die denkbare kompositionelle Vielfalt im Reich der Kohlenstoffverbindungen grösser ist als in der

7) Wir verwenden den sonst nicht üblichen Ausdruck Extra-Elektronenpaar statt der gebräuchlichen Ausdrücke "nicht-bindendes", "freies" oder "einsames" Elektronenpaar, da solche Extra-Elektronenpaare durchaus bindend oder antibindend mit den übrigen Liganden am N-Atom in Wechselwirkung stehen können und daher keinesfalls "frei" oder "einsam" sind.

8) Andere Bezeichnungen für semipolare Bindungen sind: koordinativ-kovalente Bindungen [5], koordinative Bindungen [6] oder dative Bindungen [7].

Domäne der Polyazaverbindungen, und zwar umso ausgeprägter, je grösser die Anzahl n von Gerüstbausteinen ist. Fragen wir uns jedoch für den Vergleich zwischen Stickstoff und Kohlenstoff nach der Anzahl isomerer Konstitutionen mit gleichartigen Substituenten R , gleicher Anzahl von Gerüstatomen und gleichem Sättigungsgrad, so hängt es eben von letzterem ab, ob mehr isomere Stickstoffverbindungen oder mehr isomere Kohlenstoffverbindungen denkbar sind (s. Abschnitt 2.2.). Dies beruht auf den unterschiedlichen Typen von Bindungen, die Stickstoff bzw. Kohlenstoff mit sich selbst oder mit Substituenten einzugehen in der Lage sind, was wiederum eine Folge des Extra-Elektronenpaares an Stickstoffatomen ist.

2.2. Vergleich der Konstitutionsvielfalt bei kompositionell analogen Polycarba- und Polyazaverbindungen mit kovalent gebundenen Substituenten

Kohlenstoffatome können miteinander bekanntlich nur kovalente Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen ausbilden⁹⁾ (s. Tabelle 1).

Tabelle 1. Bausteine und deren Verknüpfungsmuster in neutralen Kohlenstoffgerüsten auf drei Sättigungsstufen

gesättigt einfach ungesättigt zweifach ungesättigt

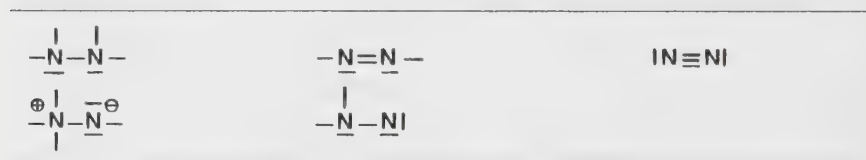
$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \quad \\ -C=C- \\ \quad \\ -C-Cl \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} -C \equiv C- \\ \\ -C=Cl \end{array}$
--	--	---

9) Biligante Kohlenstoffatome können zwar als formal negativ geladene Partner an semipolaren Bindungen von Yliden [8] teilnehmen, nicht jedoch als formal positiv geladene Partner, weshalb semipolare C,C-Bindungen zum Aufbau von Polycarbagerüsten nicht in Frage kommen.

Stickstoffatome können in Polyazaverbindungen zwar nur Einfach- und Doppelbindungen zwischen sich ausbilden, da eine Dreifachbindung zwischen zwei N-Atomen der Situation des molekularen Stickstoffs entspricht und damit keine weiteren kovalent gebundenen Liganden am N₂-Gerüst erlaubt. Anders als bei Kohlenstoffverbindungen können aber jeweils paarweise Stickstoffatome semipolar direkt oder über eine beliebige Kette kovalent gebundener Atome miteinander verknüpft sein. Damit ergeben sich die in Tabelle 2 gezeigten Möglichkeiten der Anordnung von Gerüstbausteinen in Polyazaverbindungen.

Tabelle 2. Bausteine und deren Verknüpfungsmuster in neutralen Polyazagerüsten auf drei Sättigungsstufen

gesättigt einfach ungesättigt zweifach ungesättigt



Je nachdem, ob eines der Atome in den Anordnungen der Tabellen 1 und 2 das Ende einer Kette bildet (alle nach aussen weisenden Striche eines der beiden Gerüstatome mit monovalenten Substituenten R besetzt) oder ob beide Atome sich in einer Kette oder in einem Ring befinden (jeweils einer der nach aussen weisenden Striche mit einem Atom der gleichen Sorte besetzt), ergeben sich die in der Tabelle 3 zusammengefassten Variationen der Anzahl der pro Gerüstatom möglichen Gerüstplätze.

Tabelle 3. Für Substituenten verfügbare Gerüstplätze an neutralen Kohlenstoff- und Stickstoffgerüsten mit $n \geq 3$ Gerüstatomen

Position des Gerüstatoms	gesättigt $C_n R_{2n+2}$	$N_n R_{n+2}$	einfach ungesättigt $C_n R_{2n}$	$N_n R_n$	zweifach ungesättigt $C_n R_{2n-2}$	$N_n R_{n-2}$ ^{a)}
Kettenende	3	3, 2, 1	3, 2, 1	3, 2, 1, 0	3, 2, 1, 0	3, 2, 1, 0
innerhalb einer unverzweigten Kette	2	2, 1, 0	2, 1, 0 ^{b)}	2, 1, 0 ^{b)}	2, 1, 0 ^{c)}	2, 1, 0 ^{c)}
innerhalb einer verzweigten Kette	2, 1, 0	2, 1, 0	2, 1, 0	2, 1, 0	2, 1, 0	2, 1, 0

a) Nur für $n \geq 5$ realisierbar.

b) Gilt auch für gesättigte Ringe.

c) Gilt auch für einfach ungesättigte Ringe.

Aus der Tabelle 3 folgt, dass im Bereich der gesättigten Polyazaverbindungen die grössere konstitutionelle Isomerenvielfalt als bei vergleichbaren Kohlenstoffverbindungen zu erwarten ist. Denn, wie die Tabelle 3 zeigt, müssen endständige Kohlenstoffatome in gesättigten Kohlenstoffketten immer dreifach mit Substituenten besetzt sein, während endständige Stickstoffatome in gesättigten Polyazagerüsten 3, 2 oder 1 Substituenten tragen können. Bei Atomen innerhalb einer Kette kommt es auf die Verzweigkeit an, ob ein Unterschied zwischen Stickstoff- und Kohlenstoffgerüsten erkennbar wird. Bei unverzweigten Gerüsten hat der Stickstoff wiederum dank seiner Fähigkeit zur Ausbildung semipolarer Bindungen mit seinen dreimal so vielen Variationsmöglichkeiten des Substitutionsgrades wie der Kohlenstoff, der in solchen Fällen an jedem Gerüstatom zwei Substituenten tragen muss. Bei Kohlenstoff- wie bei Stickstoffgerüsten können sich durch Kettenverzweigungen Gerüstplätze ergeben, die auch weniger als 2 Substituenten Platz bieten. Dies ist jedoch bei beiden Gerüstsorten gleichartig der Fall und erzeugt somit keinen Unterschied in der Vielfalt denkbarer Isomere mit Kohlenstoff- bzw. Stickstoffgerüst. Geht man in der Tabelle 3 weiter nach rechts zu den ungesättigten Systemen, so findet sich nur noch bei den einfach ungesättigten Gerüsten und da nur noch für die endständigen Positionen von Ketten beim Stickstoff gegenüber dem Kohlenstoff eine zusätzliche Variabilität der für Substituenten verfügbaren Gerüstplätze.

2.3. Klassifizierung von Polyazagerüsten

In Tabelle 4 sind die Konsequenzen der vorangehenden Diskussion für die Gerüstmöglichkeiten unverzweigter¹⁰⁾ Ketten und Monocyclen bei neutralen Polyazagerüsten in Formeldarstellungen

- 10) Wir beschränken uns auf unverzweigte Ketten, da, wie im Abschnitt 2.2. ausgeführt, Verzweigung zu keiner Polyaza- und Polycarbagerüste unterscheidenden zusätzlichen Variabilität von Konstitutionen führt.

veranschaulicht, und zwar von links nach rechts mit abnehmender Sättigung (vgl. den analogen Aufbau in Tabelle 3). In der oberen Zeile finden sich alle N_2 -Gerüste, d.h. die Hydrazine (1), Aminimide¹¹⁾ (2), 1,2-Diazene¹²⁾ (3), 1,1-Diazene¹³⁾ (4) sowie das N_2 -Molekül (5), und darunter verallgemeinert die entsprechenden Grundtypen von N_{n+2} -Gerüsten. Diese Darstellung liefert eine Basis zur Klassifizierung der Polyazagerüste - und damit der Polyazaverbindungen -, wenn man die Typen von jeweils vorkommenden Gerüstgliedern analysiert. Unter Gerüstgliedern verstehen wir die Bausteine eines Gerüsts (d.h. hier die Stickstoffatome) unter Einschluss ihrer zur kovalenten Bindung von Substituenten verfügbaren Gerüstplätze. Nach der Zahl solcher Gerüstplätze kann man dreifach, zweifach, einfach oder nicht-substituierbare Gerüstglieder bei Polyazagerüsten unterscheiden.

-
- 11) Wir benutzen die auch sonst übliche [9] Aminimid-Nomenklatur für 2 wegen der Analogie zu den Aminoxiden. Diese Bezeichnung wie auch die Benennung als Amino-N-imide [10] entspricht nicht den IUPAC-Nomenklaturregeln der Organischen Chemie [11], die in Regel C-87 zwei Benennungsvarianten erlauben, nämlich (a) Bezeichnung des kationischen Teils im Präfix mit der Endung "io" als Substituent des anionischen Teils oder (b) Angabe des anionischen im Suffix als Substituent des kationischen Teils. Chemical Abstracts sprechen zur Zeit [12] von "hydroxide, inner salts" für Verbindungen vom Typ 2. In einem Vorschlag der IUPAC-Kommission für die Nomenklatur der Anorganischen Chemie [13] wird der Stammverbindung (NH_3-NH) die Bezeichnung Hydraziniumid(0) gegeben.
- 12) Bevorzugte und bei unsymmetrischer Substitution einfachere Bezeichnung für Azoverbindungen.
- 13) Alternativbenennung für Amino-nitrene (vgl. [14]).

Tabelle 4. Neutrale, unverzweigte Polyazagerüste

	gesättigt		ungesättigt	
	$N_n R_{n+2}$	$N_n R_n$	$N_n R_m$ ($m \leq n$)	
N_2	$\begin{array}{c} \diagup \text{N}-\text{N} \diagdown \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} \oplus \text{N}^+ - \text{N}^- \\ \\ 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{N}=\text{N}- \\ 3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \text{N}-\text{N} \diagdown \\ 4 \end{array} \quad \text{N} \equiv \text{N} \quad 5$
N_{n+2}	$\begin{array}{c} \\ \diagup \text{N}-(\text{N})_x-\text{N} \diagdown \\ 6 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \diagup (\text{N})_x \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ 7 \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \text{N}-(\text{N})_x-\text{N}=\text{N}- \\ 8 \end{array}$	
	$\begin{array}{c} \oplus \text{N}^+ - (\text{N})_x - \text{N}^- \\ \\ 9 \end{array}$	$\begin{array}{c} \oplus \text{N}^+ - (\text{N})_x - \text{N}^- \\ 10 \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \text{N}-(\text{N}=\text{N})_x-\text{N} \\ 11 \end{array}$	
	$\begin{array}{c} \oplus \text{N}^+ - \text{N}^- - (\text{N})_x - \text{N} \diagdown \\ \\ 12 \end{array}$		$\begin{array}{c} \oplus \text{N}^+ - \text{N}^- - (\text{N}=\text{N})_x - \text{N} \\ \\ 13 \end{array}$	
Gerüst- glieder:	$\begin{array}{c} \\ \text{N} \\ \end{array}; \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \end{array}; -\text{N}; \text{N}$	$-\text{N}$	$\begin{array}{c} \\ \text{N} \\ \end{array}; \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \end{array}; -\text{N}; \text{N}$	
Konstitu- tionsklasse:	Polyazane	Polynitrene	Polyazene	

Die gesättigten Polyazaverbindungen werden Polyazane¹⁴⁾ (Summenformel $N_n R_{n+2}$) genannt. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass (a) mindestens zwei der vier genannten Typen von Gerüstgliedern vorkommen und dass (b) immer mindestens ein nur einfach substituierbares Gerüstglied darunter ist (mit Ausnahme der Hydrazine (1), deren beide Stickstoffatome endständig sind).

14) Polyazane bzw. Polyazene sind verallgemeinerte Bezeichnungen für Verbindungen, die in Chem. Abstr. als Di-, Tri-, Tetraza- ne usf. bzw. als Di-, Tri-, Tetrazene usf. registriert sind.

Für die ungesättigten Polyazaverbindungen (Summenformel $N_n R_m$ mit $m \leq n$) schlagen wir eine Unterteilung in Polyazene¹⁴⁾ $N_n R_m$ (Summenformel $N_n R_m$ mit $m < n$) einerseits und Polynitrene (Summenformel $N_n R_n$) andererseits vor. Die ersteren sind dadurch charakterisiert, dass (a) bei ihnen ebenfalls mindestens zwei der vier Typen von Gerüstgliedern vorkommen (Ausnahme: das N_2 -Molekül (5)) und dass (b) immer mindestens ein nicht-substituierbares Gerüstglied darunter ist. Die Klasse der Polynitrene unterscheidet sich von den beiden anderen Klassen dadurch, dass ihre Gerüste ausschliesslich aus einfach substituierbaren Gerüstgliedern aufgebaut sind. Der Begriff Polynitren wurde in Analogie zu dem in der Kohlenstoffchemie eingebürgerten Begriff Polymethylenverbindungen (substituierte Gerüstglieder sind CH_2 -Einheiten) gebildet, da ein einfach substituiertes Stickstoff-Gerüstglied (NR) in isolierter Form ein Nitren ist.

2.4. Zusätzliche Konstitutionsvielfalt bei Polyazaverbindungen durch semipolare Substituentenbindung

Die konstitutionelle Vielfalt von Verbindungen mit Stickstoffgerüst wird - wiederum im Vergleich zu analog gebauten Kohlenstoffgerüsten - noch um einen weiteren Faktor vergrößert, nämlich dadurch, dass jedes der an einem Stickstoff vorhandenen Extra-Elektronenpaare Verknüpfungsstelle für einen semipolar gebundenen Substituenten sein kann, d.h. für Gruppen mit der Fähigkeit, eine formal negative Ladung zu übernehmen, wie z.B. die Borane (BR_3) in den Aminoboranen [15], die Carbene (CR_2) in den N,C-Yliden [16] oder Sauerstoffatome in Aminoxyden, Azoxyverbindungen, Triäzenoxiden etc.. Solche Polyazaverbindungen mit semipolar ans N-Gerüst gebundenen Sauerstoffatomen klassifizieren wir entsprechend der Begriffsbildung im Abschnitt 2.3. als Polyazan-, Polynitren- bzw. Polyazen-oxide (s. Tabelle 5).

Tabelle 5. Terminologische Klassifizierung von Polyazaverbindungen und Aza-oxiden

Polyazaverbindungen	Aza-oxide
$N_n R_{n+2}$: Polyazane	$N_n R_{n+2} O$: Polyazan-oxide
$N_n R_n$: Polynitrene	$N_n R_n O$: Polynitren-oxide
$N_n R_m$: Polyazene ($m \leq n$)	$N_n R_m O$: Polyazen-oxide ($m \leq n$)

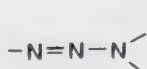
Die an sich in die obige Reihe der semipolar mit einem Polyazagerüst verknüpfbaren Substituenten gehörenden Nitrene (NR) werden in unserer Darstellung als unmittelbare Bausteine von Polyazagerüsten mit n Gerüstatomen aufgefasst, obwohl sie ganz analog den Sauerstoffatomen in den Aza-oxiden semipolar mit einem N_{n-1} -Gerüst verknüpft sein können, z.B. in 2, 9 oder 10.

3. Strukturaspekte

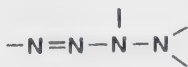
Auf der Basis der vorangehenden Überlegungen ergeben sich vier strukturell orientierte Fragestellungen für unsere Arbeiten: Auswahl von Polyazaverbindungsklassen, Untersuchungen zu Konstitutionsisomerien, Erfassung von Stereoisomerien und Abklärung der Möglichkeiten von Stereoisomerisierungen durch Inversion. Die von den Synthesemethoden und der Reaktivität unserer Polyazaverbindungen gesetzten thematischen Einschränkungen werden im Kapitel 4 besprochen.

3.1. Auswahl der von uns bearbeiteten Polyazaverbindungsklassen

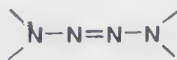
Eine Polyazachemie mit einem der Polycarbachemie vergleichbaren Reichtum an Verbindungen ist nach Kapitel 2 denkbar. Die Erschliessung neuer Teilbereiche dieses Feldes von Möglichkeiten erscheint als eine interessante Fragestellung. Realisiert sind nämlich, abgesehen von den wohlbekannten N_2 -Vertretern (Hydrazine (1) [17] [18]; Aminimide (2) [9] [10]; 1,2-Diazene (3) [17]; 1,1-Diazene (4) [14]), lediglich die Triazene (14) [19] [20], die 1-Tetrazene (15) [19] und die 2-Tetrazene (16) [19] in grösserem Ausmass, während Triazane (17) [21-23], Tetrazane (18) [24-28] und weitere Polyazaverbindungen mit bis zu acht Stickstoffatomen in einer Kette [19] [29] nur in relativ wenigen Beispielen bekannt sind.



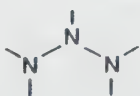
14



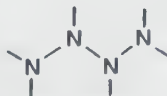
15



16



17



18

Am wenigsten bearbeitet wurde bisher die Klasse der Polynitrene (7 bzw. 10). In der vorliegenden Arbeit berichten wir von eigenen und durch uns angeregten Untersuchungen auf dem Gebiet der Polynitrene und einiger Polyazeno-oxide, wobei die bislang vorhandenen Kenntnisse im Kapitel 4 bzw. bei der Besprechung der einzelnen Verbindungstypen dargelegt werden.

3.2. Konstitutionsisomerien

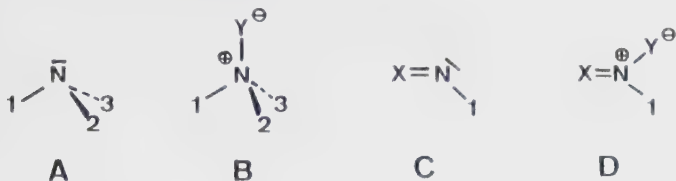
Wie die Tabelle 4 zeigt, muss man bei gesättigten und einfach ungesättigten Polyazaverbindungen, zu denen auch die Polynitrene gehören, mit einer die Verhältnisse bei Polycarba-
verbindungen vergleichbarer Gerüstgrösse übersteigenden Zahl von Konstitutionsisomeren rechnen. Polyazeno-oxide besitzen zusätzlich zu Gerüstisomerien weitere Konstitutionsisomeriemöglichkeiten, indem ein semipolar gebundenes Sauerstoffatom im Prinzip an jedes Gerüstglied mit einem Extra-Elektronenpaar angelagert sein kann.

Konstitutionszuordnungen müssen daher bei Polyazaverbindungen mit besonders kritischer Sorgfalt vorgenommen werden. Dies gilt sowohl für neu synthetisierte Polyazamoleküle wie die von uns bearbeiteten Polynitrene und Polyazeno-oxide als auch für die Uebernahme von in der Literatur vorgenommenen, aber nicht genügend gesicherten Konstitutionszuordnungen (s. z.B. das Konstitutionsproblem bei asymmetrisch substituierten Azoxyverbindungen [30] sowie bei verschiedenen in der Literatur als Triaziridine formulierten Verbindungen (s. Kapitel 7)).

3.3. Stereoisomerien

Als weitere Isomeriemöglichkeit müssen bei Polyazaverbindungen Stereoisomerien in Betracht gezogen werden, da triligant-pyramidale Stickstoffatome (A) mit dem Extra-Elektronenpaar als viertem Quasi-Liganden oder tetraligante Stickstoffatome (B) mit einem semipolar gebundenen Liganden Y ganz analog dem tetraliganten Kohlenstoffatom Chiralitätszentren

sein können und da biligant-gewinkelte Stickstoffatome (C) mit einem Extra-Elektronenpaar oder triligant-planare Stickstoffatome (D) mit einem semipolar gebundenen Liganden Y prochirale Bausteine sein können.



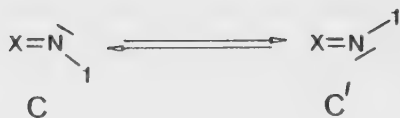
Die Strukturableitung bei neuartigen Polyazaverbindungen wie den in dieser Arbeit behandelten Polynitrenen und Polyazenoxyden umfasst also neben dem oben erwähnten Konstitutionsproblem immer auch Konfigurationsprobleme, zu deren Lösung wir neben spektroskopischen Methoden auch Röntgen-Strukturanalysen heranziehen mussten (s. Kapitel 11).

3.4. Stereoisomerisierung durch Inversion

Im Unterschied zu den Verhältnissen bei Kohlenstoffverbindungen, bei denen Konfigurationsänderungen nur durch Bindungsbruch erfolgen können und die daher konfigurationell meist verhältnismässig starr sind, erscheinen in der Polyazachemie solche stereogenen Zentren, die Extra-Elektronenpaare tragen, d.h. A und C, als konfigurationell nicht starr, sondern können je nach Substitution mehr oder minder leicht [31-33] durch Inversion in ihr drei- bzw. zweidimensionales Spiegelbild übergeführt werden ($\underline{A} \rightleftharpoons \underline{A'}$ (pyramidale Inversion); $\underline{C} \rightleftharpoons \underline{C'}$ (planare Inversion)).



Pyramidale Inversion

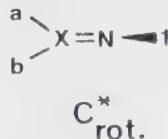
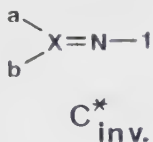


Planare Inversion

Als Inversion bezeichnet man eine intramolekulare Reorganisation der Liganden (L) um ein Zentralatom (Z), welches ein Extra-Elektronenpaar trägt, von der Art, dass ein Ligand des Koordinationspolyeders den Platz mit dem des Extra-Elektronenpaares tauscht. Als Platz des Extra-Elektronenpaares wird dabei jener Teil des Raums um ein Zentralatom angenommen, in dem ein Ligand anzutreffen wäre, wenn das Zentralatom jeweils eine um eins gegenüber seiner aktuellen Koordinationszahl erhöhte Koordination besässe, d.h. bei biligant-gewinkelter Geometrie in Richtung der Halbierenden des grösseren Winkels aus LZL, bei triligant-pyramidalen Geometrie in Richtung der Normalen auf der Ebene der Liganden und auf der ihnen abgewendeten Seite des Zentralatoms. Der Terminus Inversion wurde gewählt, weil diese Reorganisation eine Umkehr der Konfiguration des Koordinationspolyeders bedeutet. Inversion kann man sich anschaulich als Durchschwingen des Extra-Elektronenpaares durch den Kern des Zentralatoms auf die gegenüberliegende Seite am Koordinationspolyeder vorstellen¹⁵⁾.

- 15) Die Vorstellung des "Durchschwingens" soll hier nichts über den Mechanismus der Inversionsvorgänge aussagen. Diese können einer molekularen Gerüstschwingung folgen, sofern die Liganden eine ausreichende Masse besitzen. Bei kleinen Liganden wie H-Atomen kann Inversion auch durch quantenmechanisches Tunneln hervorgerufen werden (s. Einzelheiten in [31-33]).

Für die planare Inversion $\underline{C} \rightleftharpoons \underline{C}'$ kann - mechanistisch gesehen - ausser der Vorstellung eines "Durchschwingens des Extra-Elektronenpaares" auch Rotation um die $X=N$ -Bindung verantwortlich gemacht werden (s. [32] [33]). Beide Prozesse unterscheiden sich nur durch die Geometrie des jeweils angenommenen Uebergangszustandes $\underline{C}^*_{\text{inv.}}$ bzw. $\underline{C}^*_{\text{rot.}}$, sofern eine gemeinsame Ebene aus N und X mitsamt dessen Substituenten a, b definiert wird. Bei Isomerisierung durch planare Inversion bleibt der Ligand l immer in dieser Ebene. Bei Rotationsisomerisierung bewegt sich l im Uebergangszustand $\underline{C}^*_{\text{rot.}}$ aus dieser Ebene. Experimentelle Kriterien und theoretische Gesichtspunkte zur Unterscheidung dieser beiden Mechanismen werden in [32] [33] diskutiert.



Da eine solche Unterscheidung jedoch nie ohne Annahmen über den - im Prinzip nicht beobachtbaren - Uebergangszustand der Isomerisierung $\underline{C} \rightleftharpoons \underline{C}'$ auskommt und da für gewisse Fälle ein gemischter Mechanismus mit Durchschwing- und Rotationsbeiträgen diskutiert wird [33], wollen wir in der Folge den Begriff planare bzw. pyramidale Inversion nur für mit der Anwesenheit von Extra-Elektronenpaaren zusammenhängende, also strukturelle (und nicht mechanistische) Spezialfälle von Stereoisomerisierungen verwenden. Die jeweiligen durch Inversion ineinander überführbaren Isomeren nennen wir Invertomeren.

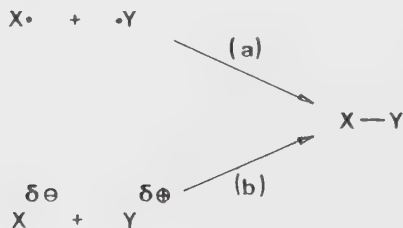
Die konkreten Fragestellungen der molekularen Beweglichkeiten der von uns bearbeiteten Moleküle durch Inversion von Gerüst- atomen werden wir bei der Besprechung der Polynitrene und Polyazeno-oxide noch im einzelnen behandeln.

4. Methoden des Aufbaus von Polyazagerüsten

Polyazagerüste mit mehr als zwei Gerüstatomen müssen durch N,N-Verknüpfungsreaktionen aufgebaut werden, da für solche Gerüste keine natürlichen Quellen verfügbar sind. Doch auch die natürlich vorkommenden N_2 -Gerüste sind, bis auf das N_2 -Molekül, eher selten¹⁶⁾, so dass die Methodik der N,N-Verknüpfungen im folgenden an Beispielen der Synthese von N_2 - und N_{n+2} -Gerüsten dargestellt wird.

Kovalente oder semipolare Bindungen entstehen zwischen noch unverbundenen (nicht etwa schon einfach gebundenen) Atomen generell auf zwei verschiedenen Wegen, nämlich durch Kombination von (a) zwei Monoradikalen oder (b) eines elektronenreichen (Anion oder ungeladenes Nukleophil) mit einem elektro-nenarmen (Kation oder ungeladenes Elektrophil) atomaren Zentrum.

Schema 1:

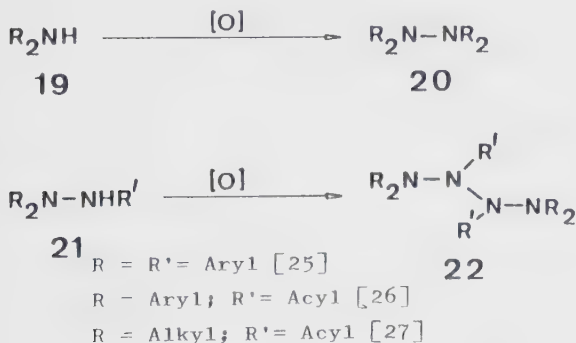


16) Unter den Naturstoffen gibt es vereinzelt Hydrazine und deren Derivate auf verschiedenen Oxydationsstufen [34]. Beispiele sind Macrozamin [35], Cycasin [36], Elaïomycin [37], LL-BH 872a [38], Spinamycin [39], Agaritin [40] und Gyromitrin [41].

4.1. Radikalische N,N-Verknüpfungen

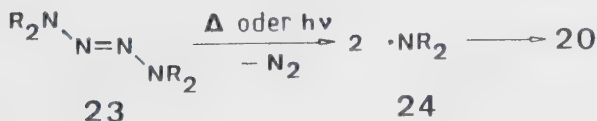
Beide Reaktionswege sind auch für N,N-Verknüpfungsreaktionen belegt. Als Beispiele für den Reaktionsweg (a) im Schema 1 kann die Bildung von Tetraaryl-hydrazinen (20, R = Aryl) bzw. hexasubstituierten Tetrazenen (22) bei der Einelektronen-Oxydation von Diarylaminen (19, R = Aryl) [42] bzw. von tri-substituierten Hydrazinen (21) [25-27] genannt werden.

Schema 2:



Auch die Bildung von Hydrazinen (20) bei der Thermo- [43] [44] oder Photolyse [45] von 2-Tetrazenen (23) geht auf die Kombination intermediärer Aminyle (24) zurück [46].

Schema 3:



4.2. Synthone für nicht-radikalische N,N-Verknüpfungen

Präparativ weit grössere Bedeutung als Radikalkombinationen haben in der Polyazachemie - ganz analog der Polycarbachemie - allerdings Reaktionen vom Typ (b) in Schema 1. Tabelle 6 gibt eine Uebersicht der für N,N-Verknüpfungen dieses Typs relevanten Synthone, und zwar von oben nach unten hinsichtlich des Elektronenreichtums an den reagierenden Stickstoffatomen und von links nach rechts hinsichtlich der effektiven Ladungsdichte an den reagierenden Stickstoffatomen geordnet. Alle denkbaren Kombinationen der Synthone in der oberen Hälfte von Tabelle 6 mit solchen aus der unteren Hälfte sind im Prinzip für N,N-Verknüpfungen geeignet.

Tabelle 6. Synthone für nicht-radikalische N,N-Verknüpfungen

Elektronen-

dichte am
reaktiven

Ionen

polarisierte N-Zentren

Nitrene

N-Atom

hoch



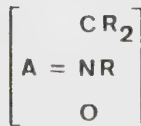
25



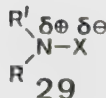
26



27



28

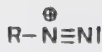


29

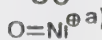
mittel



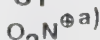
30



31



32



33

niedrig

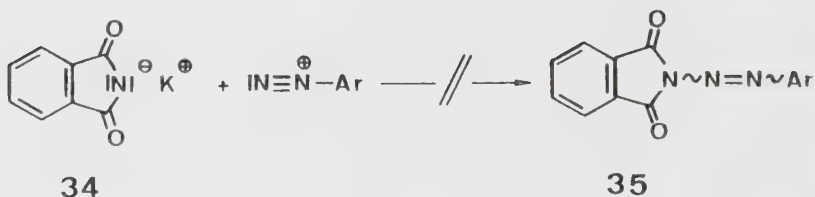
a) bzw. deren synthetische Aequivalente wie HNO_2 bzw. HNO_3 , $RONO$ bzw. $RONO_2$, N_2O_3 , N_2O_4 und N_2O_5 etc.

4.3. Ion-Ion-Kombinationen

Geringste präparative Bedeutung haben dabei bisher Reaktionen von ionischen N-Zentren miteinander. Als Gründe hierfür ist anzuführen, dass (1) solche Nitrenium-Ionen (30), deren beide Liganden R Kohlenstoffgruppen sind, eher zu intramolekularen [1,2]-Verschiebungen von Substituenten an den Liganden (analog der Wagner-Meerwein-Umlagerung von Carbenium-Ionen [47]) als zu intermolekularen Reaktionen tendieren [48], dass (2) solche Nitrenium-Ionen (30), deren einer Ligand R ein Proton ist, mit N-Anionen vermutlich rascher unter Protonentransfer als unter direkten N,N-Verknüpfung reagieren würden¹⁷⁾, dass (3) Alkyldiazonium-Ionen (31, R = Alkyl) rascher unter N₂-Verlust fragmentieren, als intermolekular elektrophil reagieren [49], und dass (4) die relativ fragmentierungsstabilen Aryldiazonium-Ionen (31, R = Aryl) bisher kaum für N,N-Verknüpfungen mit N-Anionen herangezogen worden sind (für zwei Beispiele s. unten) und sich möglicherweise aus noch unbekannten Gründen auch wenig dazu eignen. Jedenfalls ergaben eigene Versuche [50], Aryldiazonium-Ionen (31, R = Aryl) mit dem Kaliumsalz von Phthalimid (34) in basisch-protischem oder aprotischem Milieu zu reagieren, keinerlei Kombinationsprodukte vom Typ 35, sondern nur Folgeprodukte der - langsamen - Zersetzung der Aryldiazonium-Ionen (31, R = Aryl) [51] und - nach protischer Aufarbeitung - quantitativ Phthalimid. Da 3,3-Diacyl-triazene (wie 35) bisher unbekannt sind, können diese Experimente nicht ausschliessen, dass intermediär gebildetes, vielleicht im Gleichgewicht mit 34 und 31 (R = Aryl) stehendes Triazen 35 während der Aufarbeitung wieder vollständig in seine Ausgangsmaterialien dissoziierte.

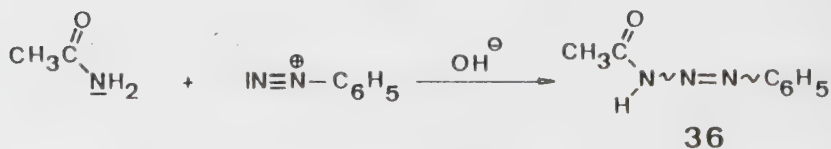
17) Eigentliche dieser Frage gewidmete Untersuchungen sind uns unbekannt.

Schema 4:



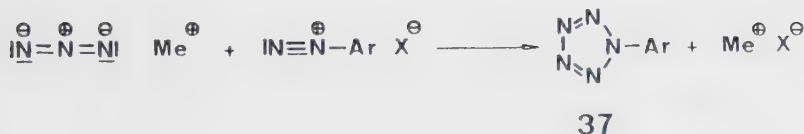
Beschrieben ist dagegen die N,N-verknüpfende Reaktion von Benzoldiazonium-chlorid (31, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) mit Acetamid in wässrig-alkalischem Milieu zu einem als 1-Phenyl-3-acetyl-triazen (36) formulierten Produkt, das übrigens eine interessante, strukturell nicht aufgeklärte (möglicherweise prototrope) Photochromie zeigen soll [52].

Schema 5:



Im Rahmen der Polyazachemie von besonderem Interesse ist die auf Ion-Ion-Kombination beruhende Synthese des ersten und bisher einzigen Ringsystems, dessen Gerüst nur aus Stickstoffatomen aufgebaut ist, nämlich des Pentazols (37), das aus Aryldiazonium-Ionen und Alkaliaziden entsteht (s. [53] und dort zitierte Literatur).

Schema 6:

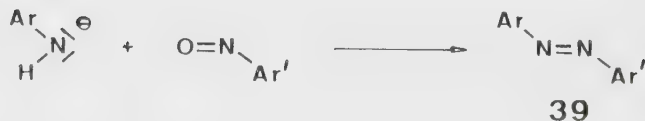
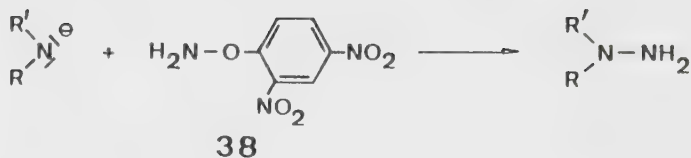


Die Nitrosierung (mit Nitrosonium-Ionen (32) oder deren synthetischen Aequivalenten) bzw. die Nitrierung (mit Nitronium-Ionen (33) oder deren synthetischen Aequivalenten) von anionischen N-Zentren hat nur beschränkte präparative Bedeutung (für Beispiele s. [54] [55]).

4.4. Reaktionen von ionischen Stickstoffverbindungen mit ungeladenen N-Zentren

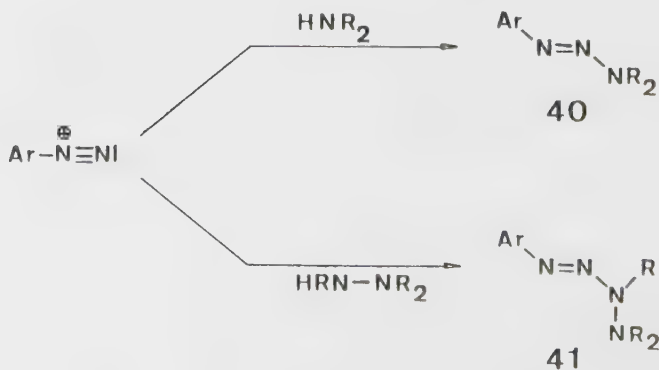
Weitaus wichtiger sind N,N-verknüpfende Reaktionen von ionischen Stickstoffzentren mit den übrigen neutralen Synthonen der Tabelle 6. So lassen sich die N-Anionen von Sulfonylaminen (25, R = SO₂Ar; R' = Alkyl oder Aryl) und Imiden (25, R, R' = COR'') durch die positiv polarisierten N-Zentren von Hydroxylamin-Derivaten wie z.B. 38 aminieren [56] oder die Anionen von aromatischen Aminen (25, R = Aryl; R' = H) mit aromatischen und heteroaromatischen Nitrosoverbindungen (27, R = Aryl bzw. Heteroaryl; A = O) zu unsymmetrisch substituierten Azoverbindungen (39) kondensieren [57].

Schema 7:



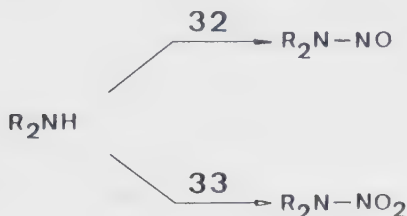
Andererseits reagieren die kationischen N-Zentren von Aryl-diazonium-Ionen (31, R = Aryl) mit Aminen, die mindestens noch ein Wasserstoffatom tragen, zu Aryl-triazenen (40) bzw. mit Hydrazinen zu 1-Tetrazenen (41) und - je nach Anzahl weiter substituierbarer Wasserstoffsubstituenten - zu noch längeren Polyazenenketten [19].

Schema 8:



Auch die - mit ionischen oder mit den Ionen 32 bzw. 33 äquivalenten Reagentien ausgeführten - Nitrosierungen [54] bzw. Nitrierungen [58] von aminischen N-H-Gruppierungen sind wohlbekannt.

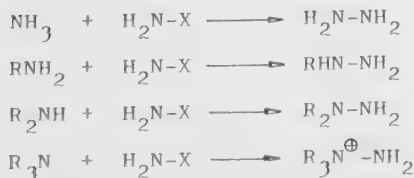
Schema 9:



4.5. N,N-Verknüpfungen zwischen ungeladenen N-Synthonen

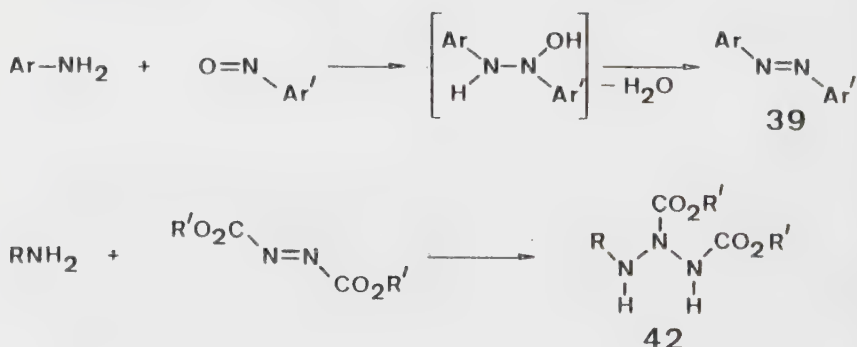
Für N,N-Verknüpfungen noch wichtiger, weil in der Substituentenwahl variabler, sind sodann Reaktionen ungeladener N-Synthone miteinander, wobei vor allem den Aminen (26) (oder auch Hydrazinen) als Nukleophilen Bedeutung zukommt. So reagieren Amine (26) auf allen Stufen der Wasserstoffsubstitution im Sinne einer nukleophilen Substitution mit Aminoverbindungen vom Typ 29 ($\text{R} = \text{H}$), die eine Weggangsgruppe X (Cl , OSO_3H , OSO_2Ar , OAr) tragen, unter Aminierung [59].

Schema 10:



Beispiele für die nukleophile Addition von Aminen an Systeme mit biliganten Stickstoffatomen (27) sind einerseits die - nach Wasserabspaltung - zu unsymmetrisch substituierten Azo-benzolen (39) führende Mills-Reaktion aromatischer Amine mit Arylnitrosoverbindungen (27, R = Aryl; A = O) [60] und andererseits die Bildung von 1,2-Bisalkoxycarbonyl-triazanen (42) aus Azoestern (27, R = CO₂R'; A = NCO₂R') und primären (vornehmlich aromatischen) Aminen [22].

Schema 11:

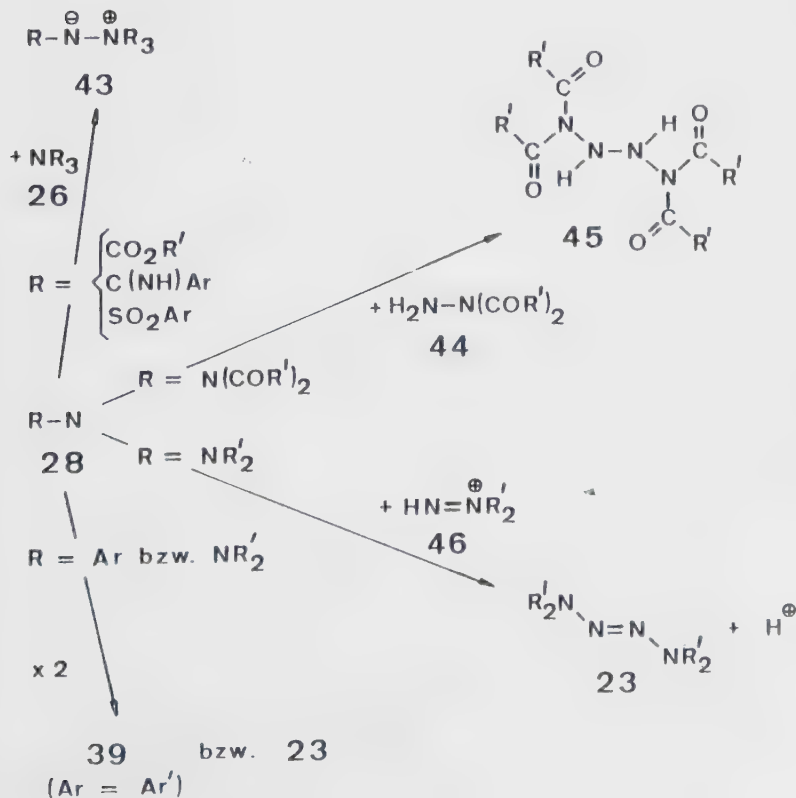


4.6. Nitrene in N,N-verknüpfenden Reaktionen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit von besonderem Interesse ist das synthetische Potential von Nitrenen (28) für N,N-Verknüpfungen. Dieses Potential ist in seinen konkreten Ausprägungen selbstverständlich abhängig vom jeweiligen Nitrensubstituenten R. Dies soll in Tabelle 6 durch die bei den Nitrenen (28) in Richtung grösseren bzw. geringeren Elektronenreichtums nach oben bzw. nach unten weisenden Pfeile angedeutet werden. Gleichwohl ist nach den bisherigen Kenntnissen von Nitrenen [61] eine recht breit gefächerte Reaktivität gegenüber anderen Stickstoffzentren vorhanden, indem Nitrene einerseits wie andere Elektronenmangelverbindungen (z.B. Carbene [62]) elektrophilen Charakter aufweisen können (z.B. in der Addition von Alkoxycarbonyl-, Imido- oder Sulfonyl-

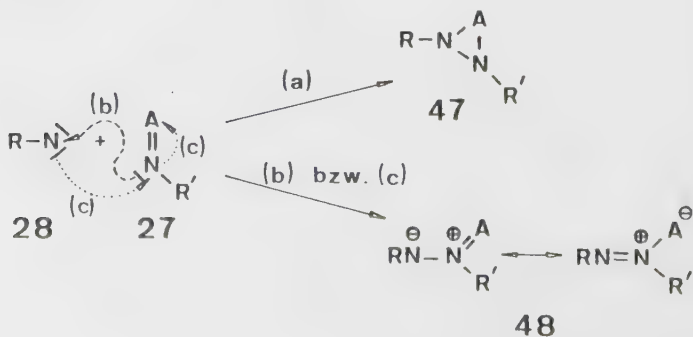
nitrenen (28, $R = \text{COOR}'$ [63]; $\text{C}(\text{NH})\text{Ar}$ [64]; SO_2Ar [65]) an tert. Amine (26, $R = \text{Alkyl}$) zu Aminimiden (43) oder bei der Bildung von 1,1,4,4-Tetraacyl-tetrazanen (45) aus 1,1-Diacyl-diazenen (28, $R = \text{N}(\text{COR}')_2$) und 1-Amino-imiden (44) [28] [66]) und andererseits wegen des zweiten ihnen eigenen Extra-Elektronenpaares auch als Nukleophile reagieren können (z.B. in der Bildung von Tetraalkyl-2-tetrazanen (23) bei der Deprotonierung von 1,1-Dialkyl-diazonium-Ionen (46) [67]) und Nitrene schliesslich auch mit sich selbst zu N,N-Doppelbindungsprodukten dimerisieren (z.B. Arylnitrene (28, $R = \text{Ar}$) zu 1,2-Diaryl-diazenen (39, $\text{Ar} = \text{Ar}'$) [68] oder 1,1-Dialkyl-diazene (28, $R = \text{NR}'_2$) zu 2-Tetrazanen (23) [69]).

Schema 12:



Noch weitgehend unbearbeitet war die Frage nach der Reaktion von Nitrenen mit biliganten N-Synthonen vom Typ $R-N=A$ (27, $A = CR'_2$, NR' oder O). Die vorliegende Arbeit befasst sich mit diesem Thema, und zwar hinsichtlich der Reaktion von Nitrenen mit 1,2-Diazenen (3) und mit Nitrosoverbindungen. Dieses Thema besitzt ausser seiner potentiellen präparativen Bedeutung beim Aufbau von Polyazagerüsten auch ein grundsätzliches mechanistisches Interesse, denn mit Substraten vom Typ $R-N=A$ (27) könnten Nitrene (28) in dreierlei Weise reagieren: entweder (Weg (a) im Schema 13) unter Cycloaddition an das π -System der $N=A$ -Doppelbindung zu heterocyclischen Dreiringen (47) (analog der Nitrenaddition an Olefine zu Aziridinen [70] [71]) oder unter elektrophiler Addition (Weg (b) im Schema 13) an das Extra-Elektronenpaar am Stickstoffatom von 27 oder unter nukleophiler Addition (Weg (c) im Schema 13) an das polarisierte $N=A$ -System ($A = NR'$ oder O). Beide zuletzt genannten Reaktionsweisen würden den gleichen Produkttyp, nämlich delokalisierungsfähige 1,3-Dipole (48), liefern, unterscheiden sich jedoch durch die Richtung der Addition an das $R-N=A$ -System: Bei Weg (b) würde sie in dessen Ebene, bei Weg (c) orthogonal dazu (wie auch bei Weg (a)) erfolgen. Untersuchungen dieses mechanistischen Problems müssen zudem in Betracht ziehen, dass die cyclischen und acyclischen Produkttypen (47 bzw. 48) durch Elektrocyclisierungen ineinander transformierbar sein könnten, so dass ein effektiv isoliertes Produkt des einen oder anderen Typs nicht notwendig das kinetisch kontrollierte Primärprodukt zu sein braucht.

Schema 13:

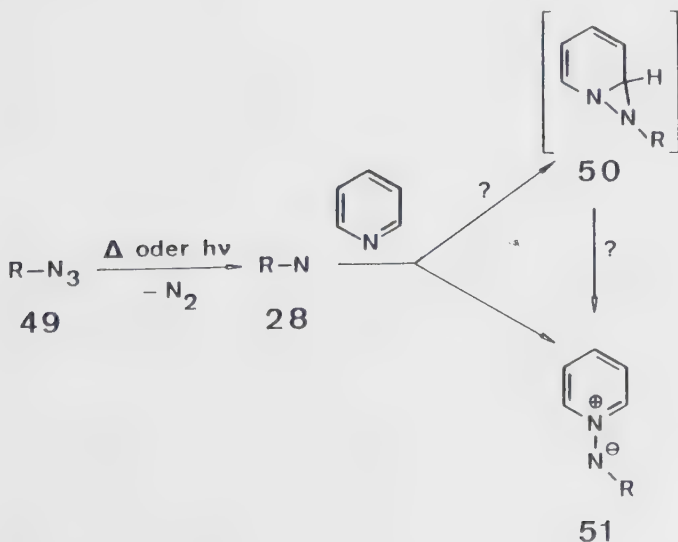


Bevor wir die eigenen experimentellen Resultate und deren Interpretation vorstellen, wollen wir noch kurz die bisherigen Ergebnisse der Reaktion von Nitrenen mit biliganten Stickstoffzentren vom Typ 27 zusammenfassen.

4.6.1. Nitrenadditionen an N,C-Doppelbindungen

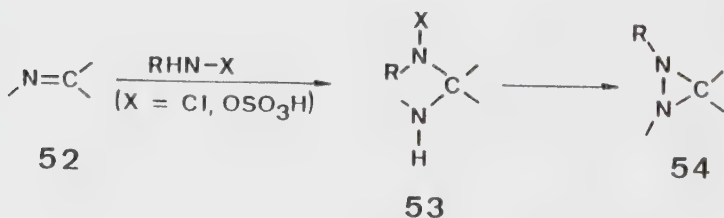
Die einzigen bisher bekannt gewordenen Beispiele der Addition von Nitrenen an N,C-Doppelbindungen (Substrate vom Typ 27, $A = CR_2$) beschränken sich auf Reaktionen thermisch oder photolytisch aus Sulfonyl- oder Alkoxycarbonyl-aziden (49, $R = SO_2Ar$, CO_2R') erzeugter Nitrene (28, $R = SO_2Ar$, CO_2R') mit (aromatischen) heterocyclischen Substraten wie Pyridin oder Chinolin. Dabei entstehen heterocyclische Aminimide wie 51 ($R = SO_2Ar$, CO_2R') in unterschiedlichen Ausbeuten [9]. Die mechanistische Frage, ob die ylidischen Produkte Primärprodukte (Weg (b) im Schema 13) oder Umlagerungsprodukte von primär gebildeten Diaziridinen (50, $R = SO_2Ar$, CO_2R') sind, ist ungelöst.

Schema 14:



Die bei der Einwirkung von Chloraminen oder N-Alkylderivaten der Hydroxylamin-O-sulfonsäure (29, R = H, Alkyl; R' = H; X = Cl, OSO₃H) auf Azomethine (52) erhältlichen Diaziridine (54, R = H, Alkyl) entstehen nicht über intermediäre Nitrene, sondern nach nukleophiler N,C-Verknüpfung (zu 53) durch intramolekulare N,N-Substitution [72].

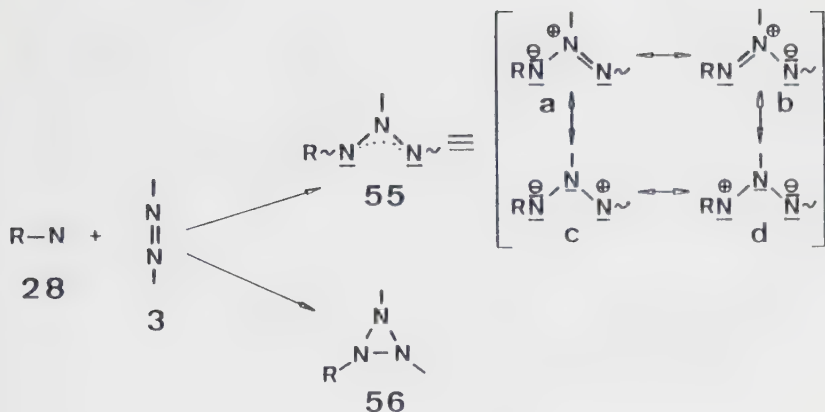
Schema 15:



4.6.2. Nitrenadditionen an N,N-Doppelbindungen

Die Addition von Nitrenen (28) an die N,N-Doppelbindung von 1,2-Diazenen (3) liegt als möglicher Zugang zu offenkettigen oder cyclischen Polynitrenen (s. Tab. 4) mit drei Gerüstatomen (55 bzw. 56) nahe. Die offenkettigen Isomeren (55) nennt man nach Huisgen [73] Azimine. Die von uns bevorzugte Schreibweise als delokalisierte 1,3-Dipole (Formel 55) soll das Zusammenwirken von vier Grenzstrukturen (55a bis 55d) zum Ausdruck bringen, wobei deren jeweiliger Beitrag vom aktuellen Substitutionsmuster abhängig ist. Die cyclischen Isomeren (56) sind Triaziridine - eine bis zu unseren Arbeiten (s. Kapitel 7) nicht bekannte, wenngleich öfters postulierte (s. Kapitel 7) Stoffklasse.

Schema 16:



Von Versuchen zur Addition von Nitrenen¹⁸⁾ an 1,2-Diazene ist verschiedentlich berichtet worden. Wir wollen dabei intra-molekulare und intermolekulare Fälle unterscheiden. Die intra-molekulare Variante führt zu cyclischen¹⁹⁾ Aziminen (57), wenn die Diazen- und die Nitren-Funktion über zwei (in einem Fall [74] auch drei) andere Atome miteinander verknüpft sind, bzw. zu semicyclischen¹⁹⁾ Aziminen (58), wenn die beiden miteinander reagierenden Funktionen über eine Kette von mehr als zwei Atomen miteinander verbunden sind (Ausnahme s. [74]).

18) Das intermediäre Auftreten freier Nitrene als eigentliche N,N-verknüpfende Reagentien darf nicht in allen zitierten Fällen als gesichert angesehen werden.

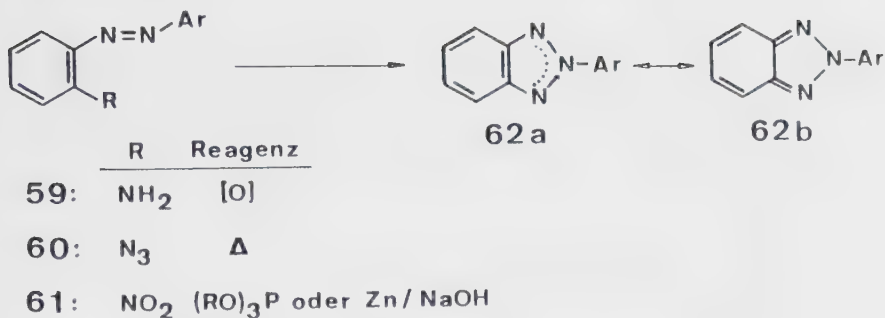
19) Unter cyclischen bzw. semicyclischen Aziminen verstehen wir (vgl. auch [75]) solche, in alle drei (s. z.B. [74-80]) bzw. zwei (s. z.B. [81-85]) Stickstoffatome in ein kohlenstoffhaltiges Ringsystem eingebaut sind.

Schema 17:



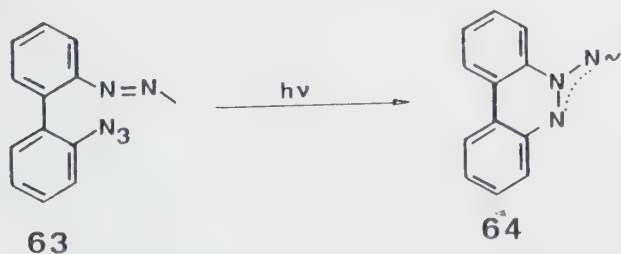
Alle bisherigen Fälle intramolekularer Nitren-Diazen-Addition waren von der Art, dass die entstehenden cyclischen bzw. semi-cyclischen Azimine (57 bzw. 58) durch zusätzliche Konjugation stabilisiert sind. So führte die Oxydation von 2-Amino-azobenzolen (59) [77], die Thermolyse von 2-Azido-azobenzolen (60) [78] oder die Deoxygenierung von 2-Nitro-azobenzolen (61) mit Phosphit [79] bzw. mit Zink in basischem Milieu [80] zu 2-Aryl-1,2,3-benzotriazolen (62), deren Elektronenverteilung besser durch die Azimin-Formulierung (62a) als durch die sonst oft gebrauchte, nur kovalente Formulierung (62b) widergegeben wird [86]. Analoge Reaktionen sind auch für die Synthese von 2-substituierten 1,2,3-Triazolen bekannt [87].

Schema 18:



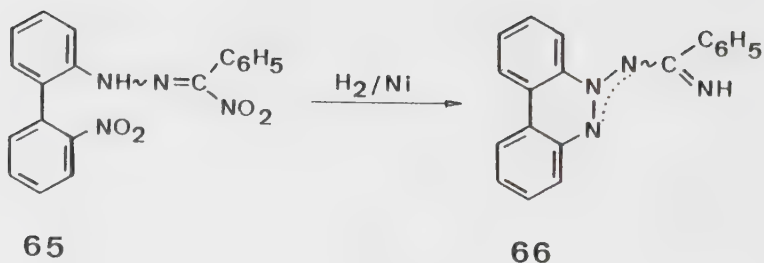
Semicyclische Azime (wie z.B. 64) wurden durch intramolekulare Nitren-Diazen-Addition bei der Photolyse von 2-Azido-2'-azo-biphenyl-Derivaten (63) erhalten [82].

Schema 19:



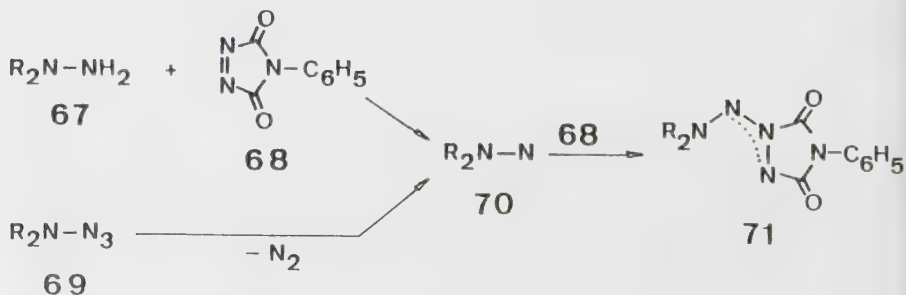
Ob bei der reduktiven Bildung der verwandten semicyclischen Azime 66 aus 2-Hydrazono-2'-nitro-biphenyl (65) intermediäre Nitrene auftreten oder ob es sich hier um eine intramolekulare Nitroso-Hydrazino-Kondensation handelt, muss offen bleiben [83].

Schema 20:



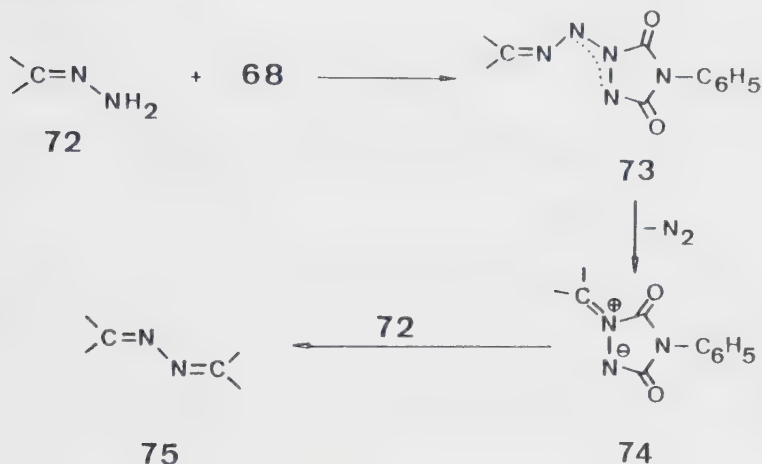
Semicyclische Azimine (58) sind auch durch intermolekulare Addition von Nitrenen an cyclische Azoverbindungen erhältlich, allerdings bisher nur in Form von 1-Amino-aziminen (71) bei der Reaktion von 1,1-disubstituierten Hydrazinen (67) mit zwei Moläquivalenten 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (68), das nach Fahr [84] zunächst als Oxydationsreagenz zur Erzeugung von 1,1-Diazenen (70) und dann mit dem zweiten Mol als deren Additionspartner wirken soll. Zum gleichen Typ semicyclischer Azimine führte auch die Erzeugung des (instabilen) (Dibenzylamino)-azids (69) in Gegenwart von 68 [85].

Schema 21:



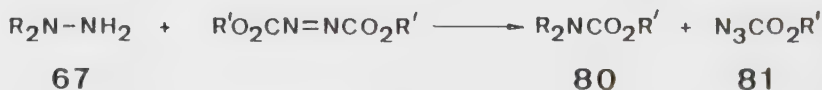
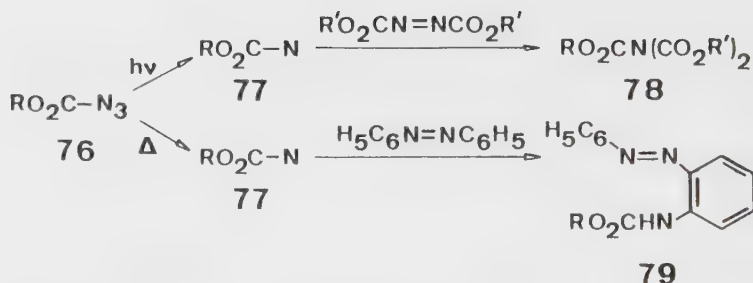
Versuche, die Fahr'sche Reaktion mit 68 (s. Schema 21) auf Hydrazonen (72) anstelle der Hydrazine (67) auszudehnen, ergab Azine (75), deren Bildung über ein intermediäres, nicht isolierbares Azimin 73 und daraus gebildetes, abfangbares Azo-methinimin 74 formuliert wurde [88].

Schema 22:



Die intermolekulare Addition von Nitrenen an acyclische 1,2-Diazene (3) ist von verschiedenen Autoren untersucht worden, ohne dass dabei primäre Addukte des photolytisch [89] oder thermisch [74] aus Azidoameisensäureester (76) erzeugten Alkoxy-carbonyl-nitrens (77) an Azoester (27, $\text{R} = \text{CO}_2\text{R}'$, $\text{A} = \text{NCO}_2\text{R}'$) [89] bzw. an Azobenzol (27, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{A} = \text{NC}_6\text{H}_5$) [74] oder von 1,1-Diazenen (70) an Azoester (27, $\text{R} = \text{CO}_2\text{R}'$, $\text{A} = \text{NCO}_2\text{R}'$) [84] isoliert werden konnten. Allerdings lassen sich die schliesslich isolierten Produkte (78 bzw. 79 bzw. 80 und 81) auf einfache Weise als Folge von Umlagerungen und Fragmentierungen primärer Azimine (55) oder mit diesen im Gleichgewicht stehender Triaziridine (56) rationalisieren (s. Originalliteratur), ohne dass solche Zwischenstufen durch die genannten Arbeiten etwa als bewiesen zu betrachten wären.

Schema 23:

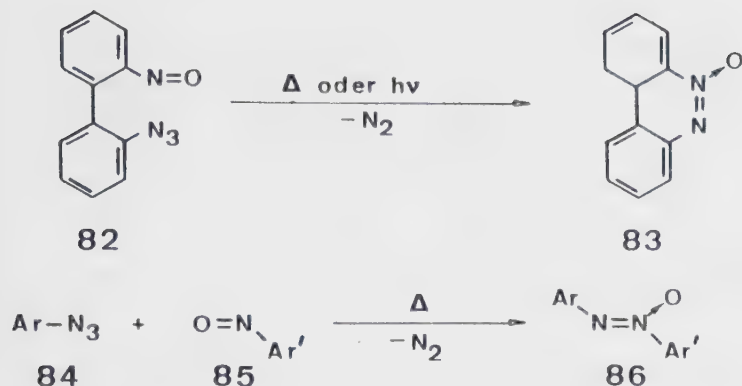


Es gehört zu den Intentionen dieser Arbeit, offenkettige Aziridine (55) (oder Triaziridine (56)) durch Nitren-Diazen-Addition unter so milden Bedingungen zu synthetisieren, dass mögliche Folgereaktionen vermieden werden bzw. separat studiert werden können, um so auch Einblicke in die Mechanismen der vorstehend erwähnten Reaktionen zu gewinnen.

4.6.3. Nitrenadditionen an N,O-Doppelbindungen

Die Reaktivität von Nitrenen (28) gegenüber N,O-Doppelbindungen ist bisher weit weniger bearbeitet worden als diejenigen gegenüber N,N-Doppelbindungen (s. Abschnitt 4.6.2.) und beschränkt sich auf Reaktionen mit (überwiegend aromatischen) C-Nitrosoverbindungen. Dabei ist in allen bekannten Fällen nicht mit Sicherheit bekannt, ob es sich um Additionen freier Nitrene handelt. Am ehesten dürfte dies auf die intra- [90] oder intermolekulare [91] Addition thermisch [90] [91] oder photolytisch [90] aus den entsprechenden Aziden erzeugter Arylnitrene (28, R = Aryl) an aromatische Nitrosoverbindungen (27, R = Aryl, A = O) zutreffen, bei der Azoxyverbindungen entstehen, z.B. 82 $\rightarrow$ 83 [90] bzw. 84 + 85 $\rightarrow$ 86 [91].

Schema 24:



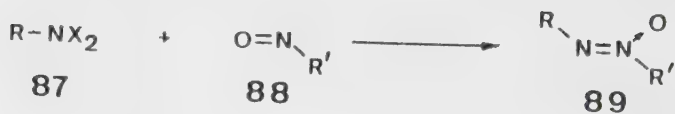
$Ar = \alpha-C_{10}H_7, \beta-C_{10}H_7, C_6H_5, 4-CH_3C_6H_4, 4-CH_3OC_6H_4,$
 $4-(CH_3)_2NC_6H_4, 4-O_2NC_6H_4$

$Ar' = C_6H_5, 4-(CH_3)_2NC_6H_4, 4-NCC_6H_4$

Die häufig bei der Deoxygenierung von aromatischen Nitro- und Nitrosoverbindungen mit Phosphinen [92] [93] oder Phosphiten [94] beobachtete Bildung von Azoxyverbindungen (86, $Ar = Ar'$) wird meist als das Resultat einer Addition intermediärer Arylnitrene (28, $R = Aryl$) an die Nitrosofunktion noch nicht deoxygenierten Ausgangsmaterials formuliert, obwohl sich dagegen Einwände erheben lassen [95].

Am fraglichsten ist die intermediäre Beteiligung von Nitrenen (28) bei der ein breites Spektrum unsymmetrisch substituierter Azoxyverbindungen (89) liefernden Dehalogenierung von N,N-Dihaloaminen (87) in Gegenwart von aromatischen und tert.-aliphatischen Nitrosoverbindungen (88) mittels Alkali [96], Nukleophilen (Iodid, Cyanid, tert. Amin) oder Reduktionsmitteln (Cu(I)-, Co(I)- oder Fe(II)-salzen bzw. metallischem Silber) [97].

Schema 25:



X = Cl, Br

R = Alkyl, CO₂R'', COC₆H₅, CON(CH₃)₂, Cl

R' = C₆H₅, tert. Alkyl

5. Das Konzept

Unsere Untersuchungen richteten sich, wie schon im Abschnitt 4.6. angedeutet, auf die Frage, inwieweit intermolekulare Addition von Nitrenen (28) an N,N- und N,O-Doppelbindungen als Zugang zu neuartigen Polyazaverbindungen dienen könne, welche strukturellen Eigenarten den Additionsprodukten zukämen und welche Reaktivitäten bei ihnen zu beobachten seien.

5.1. Die Wahl der Nitrene

Die bisherigen Arbeiten über die Addition von Nitrenen (28) an biligante N-Synthone vom Typ 27 (s. Abschnitt 4.6.) waren sechs hauptsächlichen Einschränkungen unterworfen:

(1) Sehr viele der bisherigen Untersuchungen beschränkten sich auf intramolekulare Nitrenadditionen, da die dabei beteiligten Nitrene wegen konkurrenzrierender anderer Reaktionen (z.B. Umlagerungen im Singulett-Zustand bzw. H-Abstraktionen im Triplettzustand bei Aryl-nitrenen (28, R = Aryl) [98] oder Bildung von 2-Tetrazenen (47) bei der Erzeugung von 1,1-Dialkyl-diazenen (70) [14] [44]) für intermolekulare Additionen generell wenig geeignet sind. Damit ist die Variationsbreite vieler bisheriger Nitrenadditionen an N,N- bzw. N,O-Doppelbindungen für eine synthetisch orientierte Polyazachemie stark eingeschränkt.

(2) In vielen Fällen war es zudem unklar, ob tatsächlich Nitrene als reaktive Zwischenstufen an der Produktbildung beteiligt waren.

(3) In den Fällen, wo mit grosser Wahrscheinlichkeit intermediäre Nitrene beteiligt sind, nämlich bei Thermo- und Photolysen von Aziden, waren die Reaktionsbedingungen häufig zu energisch, um die Primärprodukte der Nitrenaddition fassen zu können (s. z.B. Schema 23).

(4) Damit musste auch die mechanistische Frage nach der Art der Nitrenaddition (s. Schema 13) unbeantwortet bleiben.

(5) Beide möglichen Produktkonstitutionen einer Nitrenaddition (47 bzw. 48) können in mehreren Stereoisomeren auftreten. Bei

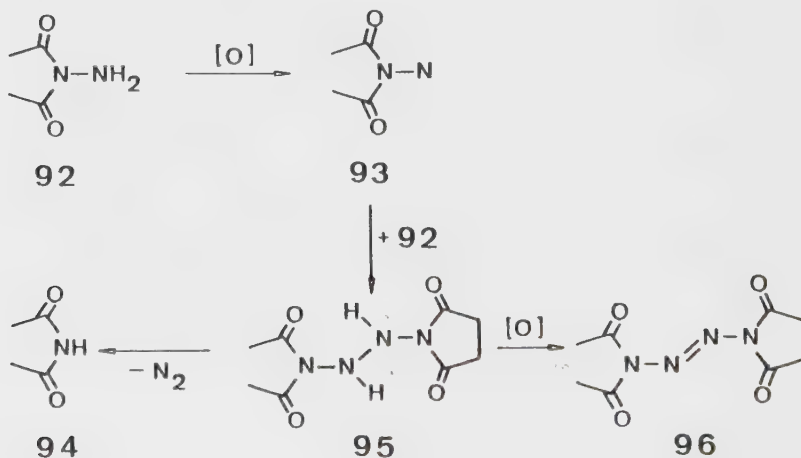
Nitrenaddition an N,N-Doppelbindungen können zudem (E)- und (Z)-stereoisomere Edukte eingesetzt werden. Den Fragen nach Produktstereoisomerien bei Polynitrenen und Polynitren-oxiden und nach möglichen Stereospezifitäten von Nitrenadditionen an N,N-Doppelbindungen ist bisher kaum Beachtung geschenkt worden.

(6) Bis auf einige Arbeiten zu Reaktivität semicyclischer (durch Konjugation stabilisierter) Azimine vom Typ 64 [81] bzw. 71 [99] gibt es praktisch keine Untersuchungen zur Reaktivität von Nitren-Diazen- bzw. Nitren-Nitroso-Addukten, wobei die wenigen Beispiele des letzteren Typs (s. Abschnitt 4.6.3.) überwiegend schon bekannte Azoxyverbindungen waren, die keine neuartigen Fragen zu ihrer Reaktivität aufwarfen.

Auf dem Hintergrund dieser sechs Gesichtspunkte wählten wir das Phthalimido-nitren (90) und das Aethoxy- bzw. Methoxycarbonyl-nitren (91a bzw. 91b) als Nitrenkomponente der von uns untersuchten Reaktionen, und zwar wegen der in Tabelle 7 zusammengefassten und im folgenden jeweils unter Bezug auf die vorstehenden sechs Gesichtspunkte erläuterten Charakteristika dieser Nitrene.

(93) ist - bei oxydativer Erzeugung (s. unten) - deren Addition an noch nicht oxydiertes Aminoimid (92) zu 1,1,4,4-Tetraacyl-tetrazanen (95) zu erwarten, welche entweder durch (intra- oder intermolekulare) H-Verschiebung zu Imiden (94) fragmentieren oder weiter zu Tetraacyl-2-tetrazenen (96) oxydiert werden können [28] [66] [105].

Schema 26:



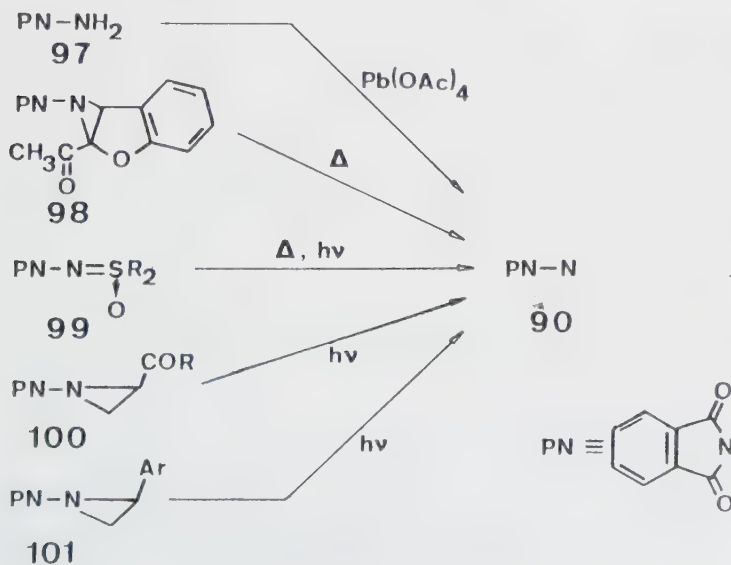
Bei Alkoxycarbonyl-nitrenen (91) ist die wichtigste Konkurrenzreaktion deren Uebergang vom thermodynamisch instabilen Singulettzustand, in dem sie normalerweise gebildet werden, in

den Triplett-Grundzustand [101], in welchem die Olefin-Additionsreaktivität durch H-Abstraktionen von Substraten oder Lösungsmitteln und durch Fragmentierung in Alkoxy- und Cyanatoradikale konkurriert wird [101].

Ad. (2): Die Nitrene 90 und 91 lassen sich auf verschiedenen Wegen erzeugen (s. unten und Tab. 7). Dies gestattet es, die Beteiligung solcher Nitrene in Additionsreaktionen dann als gesichert anzusehen, wenn ein auf verschiedene Weise erzeugtes Nitren mit einem bestimmten Additionspartner die gleichen Produkte ergibt.

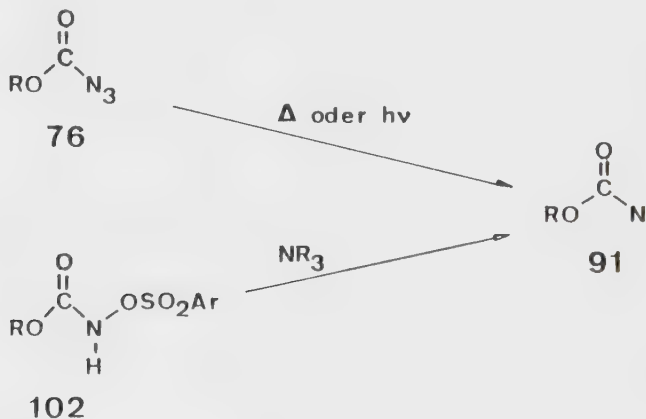
Das Phthalimido-nitren (90) erhält man (a) bei der Bleitetraacetat-Oxydation von N-Aminophthalimid (97) [66] [100], (b) durch Thermolyse des Aziridins 98 [103], (c) durch Thermo- oder Photolyse von N-Phthalimidosulfoximinen (99) [102] oder (d) durch Photolyse von 2-Acyl- bzw. 2-Aryl-1-phthalimidoaziridinen (100 bzw. 101) [104] (s. Schema 27).

Schema 27:



Alkokycarbonyl-nitrene (91) lassen sich durch Thermo- oder Photolyse von Azidoformiaten (76) und durch α -Elimination aus (Arylsulfonyloxy)-carbamidsäureestern (102) generieren [101] (s. Schema 28).

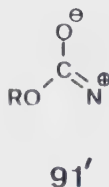
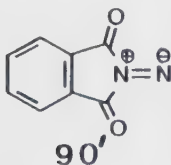
Schema 28:



Ad (3): Als jeweils energetisch mildeste Methode der Nitren-erzeugung (bei Raumtemperatur oder darunter) und damit aus-sichtsreichste zur Gewinnung von Primärprodukten wurden für das Phthalimido-nitren (90) in unseren Versuchen meist die Bleitetraacetat-Oxydation des N-Aminoimids 97 und für die Alkokycarbonyl-nitrene (91a bzw. 91b) die α -Elimination von 4-Nitrophenylsulfonsäure mittels Triäthylamin aus [(4-Nitro-phenyl)sulfonyloxy]-carbamidsäureestern (102, $\text{Ar} = 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$) [106] gewählt.

Ad (4): Die Wahl von Phthalimido- bzw. Alkokycarbonyl-nitren (90 bzw. 91) war weiterhin davon bestimmt, dass diese beiden Nitrene als Repräsentanten eines eher nukleophilen bzw. elek-trophilen Nitrentyps angesehen werden können. Dies kommt nach Rees [107] in der ausgeprägten Additionsfähigkeit des Phthalimido- und anderer Amido-nitrene an elektronenarme Olefine (z.B. α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen) zum Aus-druck (nukleophiles Verhalten), während Alkokycarbonyl-nitre-ne (91) auch mit nicht-elektronenabziehend substituierten

Olefinen in guten Ausbeuten Aziridine liefern [101] und sich sogar an Aromaten zu Azepinen addieren lassen [101] (elektrophiles Verhalten). Diese unterschiedliche Reaktivität ist mit einer in den mesomeren Grenzstrukturen 90' bzw. 91' zum Ausdruck kommenden gegensätzlichen Polarisierung dieser Nitrene begründet worden.



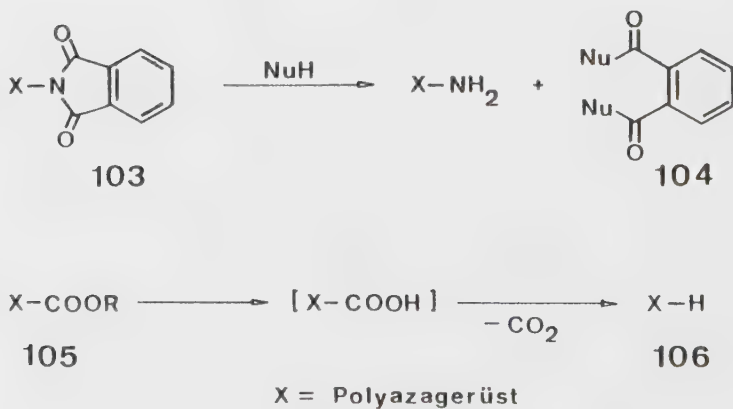
Es war von Interesse, ob sich auch in den Reaktionen dieser beiden Nitrene (90 bzw. 91) mit N,N- und N,O-Doppelbindungen unterschiedliches Verhalten zeigen würde und ob sich solches Verhalten mit dem einfachen Konzept von Nukleophilie bzw. Elektrophilie interpretieren lasse.

Ad (5): Phthalimido- und Alkoxy-carbonyl-nitren (90 bzw. 91) schienen uns ferner darum von Interesse als Partner für Additionen an biligante N-Synthone (27), weil beide Nitrene in der Addition an C,C-Doppelbindungen bemerkenswerte Stereospezifität im Sinne einer konfigurationserhaltenden syn-Additivität gezeigt hatten, das Phthalimido-nitren (90) in allen bisher untersuchten Fällen (s. [71]) und die Alkoxy-carbonyl-nitrene (91) in ihrem Singulettzustand, nicht aber im Triplettzustand [70] [101]. Es war von Interesse, ob sich analoges Verhalten auch in der Addition an stereoisomere Polyazene zeigen würde.

Ad (6): Schliesslich besitzen die von uns gewählten Nitrene Substitutionen mit elektrophilen Zentren (Carbonylgruppen), so dass deren Reaktivität gegenüber Nukleophilen in den Addukten der Nitrene als möglicher Weg zu Transformationen

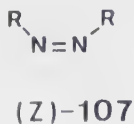
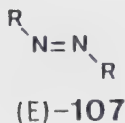
an Polyazaverbindungen unter milden Bedingungen in Betracht kam. Die Imidogruppe in Phthalimido-nitren-Addukten (103) könnte z.B. im Sinne einer Gabriel-Synthese [108] in ein Produkt vom Typ 104 mit einer primären Aminogruppe am Polyazagerüst umwandelbar sein und die Alkoxy-carbonylgruppe in den Addukten der Nitrene 91, d.h. in 105, nach Verseifung und Decarboxylierung durch ein Wasserstoffatom ersetzt werden (Produkt 106) (s. Schema 29).

Schema 29:



5.2. Wahl der biliganten N-Synthone (27)

Wegen der bisher nur marginalen Bedeutung von N,N- und N,O-Doppelbindungssystemen für den Aufbau von Polyazaverbindungen durch intermolekulare Nitrenadditionen (s. Abschnitt 4.6.2. und 4.6.3.) ist eine grosse Vielfalt von unterschiedlich substituierten Polyazenen und Nitrosoverbindungen als Substrate für Nitrenadditionen als noch unbearbeitet in Betracht zu ziehen. Wir mussten daher eine Auswahl treffen. Bei den Substraten mit N,N-Doppelbindungen beschränkten wir uns auf aromatisch und aliphatisch substituierte 1,2-Diazene (107, R = Alkyl, Aryl), da beide Typen präparativ leicht zugänglich, in relativ konfigurationsstabilen Stereoisomeren bekannt ((E)-107 bzw. (Z)-107) (vgl. Abschnitt 5.1. (5)) und hinsichtlich ihrer elektronischen Natur in den letzten Jahren eingehend untersucht [109] worden sind.



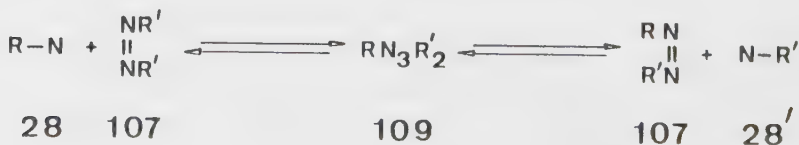
Bei den Substraten mit N,O-Doppelbindungen untersuchten wir Nitrenadditionen an C-Nitrosoverbindungen (108), und zwar aromatische (R = Aryl) sowie sekundäre (R = Cyclohexyl) und tertiäre (R = C(CH₃)₃) aliphatische, sowie an N-Nitrosoverbindungen, d.h. an Nitrosamine (108, R = NR'₂), und an O-Nitrosoverbindungen, d.h. an Nitrite (108, R = OR'), um auf diese Weise ein breiteres Spektrum induktiver und mesomerer Effekte auf die Reaktivität von Nitrosofunktionen gegenüber Nitrenen auszuloten, als es die bisherigen Untersuchungen (s. Abschnitt 4.6.3.) erlaubt haben, und um - erfolgreiche Nitrenaddition vorausgesetzt - auch andere Produkttypen als nur einfache Azoxyverbindungen mit möglicherweise charakteristischen, neuartigen Reaktivitäten zu erhalten.



108

Allen diesen Substraten gemeinsam ist es, dass - erfolgreiche Nitrenaddition vorausgesetzt - die mit ihnen als Primärprodukte zu erwartenden Polynitrene bzw. Polynitren-oxide (zur Definition s. Tab. 4 und 5) neuartige Polyazaverbindungen wären, die uns vor allem hinsichtlich ihres Potentials als Nitrengeneratoren durch thermische oder photochemische Umlagerungs- und Fragmentierungsreaktionen interessierten, denn - so wie Polynitrene (109) durch Addition von Nitrenen (28) an 1,2-Diazene (107) entstehen könnten (vgl. Abschnitt 4.6.2.) - könnte auch deren Fragmentierung wieder zu Nitrenen und 1,2-Diazenen führen, und zwar möglicherweise zu anderen als denjenigen, aus denen die Polynitrene (109) entstanden sind.

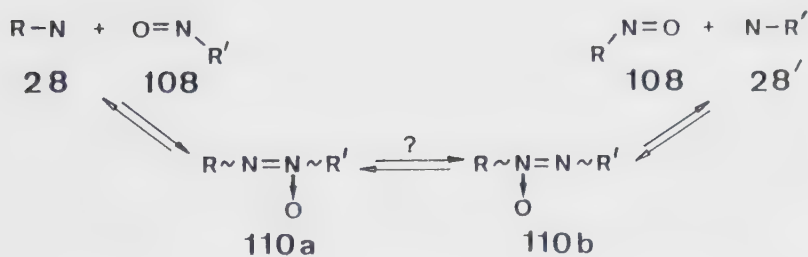
Schema 30:



Polynitren-oxide (z.B. 110) könnten dadurch Nitrenquellen sein, dass - nach Isomerisierung durch Sauerstoffwanderung auf dem Polynitrenengerüst (110a $\rightleftharpoons$ 110b) - Fragmentierung ein anderes

Nitren als das ursprünglich eingesetzte liefern würde.

Schema 31:



6. Addition von Phthalimido-nitren (90) an 1,2-Diazene (107)²⁰⁾

6.1. Bildung von 2,3-Dialkyl- und 2,3-Diaryl-1-phthalimido-aziminen (111)

Bleitetetraacetat-Oxydation von N-Aminophthalimid (97) in Gegenwart von aliphatischen und aromatischen 1,2-Diazenen (107, R = Alkyl, Aryl) ergab 1:1-Addukte (MS., Elementaranalyse) des intermediären Phthalimido-nitrens (90) (vgl. Abschnitt 5.1., ad (2)) an die Diazene 107 und daneben Phthalimid als Produkt der Konkurrenzreaktion (s. Schema 26) [112]. Diesen Addukten wurde die Konstitution von 1-Phthalimido-aziminen (111) zugeordnet (s. Abschnitt 6.2.). Ausgehend von stereoisomeren 1,2-Diazenen ((E)-107 bzw. (Z)-107) isolierte man jeweils zwei isomere Azimine 111 (s. Schema 32), die als (2Z)- bzw. (2E)-Stereoisomere interpretiert wurden (s. Abschnitt 6.2.) [112] [113].

Von den aliphatisch substituierten 1,2-Diazenen (107, R = Alkyl) wurden zunächst nur die (E)-Isomeren verwendet, nämlich 107a (R = CH₃), 107b (R = C₂H₅) und 107c (R = CH(CH₃)C₆H₅) [112]. Dabei entstanden hauptsächlich (2Z)-Azimine ((2Z)-111a, -111b und -111c) (s. Schema 32). In einer neueren Untersuchung führte Leuenberger²¹⁾ die Nitrenaddition auch mit den beiden Stereoisomeren eines aliphatischen 1,2-Diazens, nämlich mit (E)- und (Z)-1,2-Diisopropyl-diazen (107d), aus und erhielt mit jedem der beiden stereoisomeren Edukte jeweils nur ein stereoisomeres 1-Phthalimido-azimin, nämlich (2Z)-111d aus (E)-107d und (2E)-111d aus (Z)-107d²²⁾ [113]. Mit dem konfigurativen (Z)-fixierten bi-

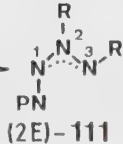
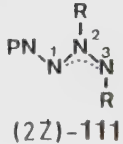
20) Die in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten gehen z.T. auf Vorarbeiten seit 1970 zurück [100] [110] [111].

21) Aus der geplanten Dissertation von C. Leuenberger, Universität Zürich.

22) Man beachte, dass gleiche Konfiguration an der N,N-Bindung von 1,2-Diazenen (107) einerseits und an der N(2), N(3)-Bindung von 1-Phthalimido- bzw. 1-Alkoxy-carbonyl-aziminen (111 bzw. 148 und 149) andererseits wegen der Sequenzregel [115] mit gegensätzlichen Symbolen spezifiziert werden muss ((E)-107 $\hat{=}$ (2Z)-111 bzw. -148 und -149 sowie (Z)-107 $\hat{=}$ (2E)-111 bzw. -148 und -149).

cyclischen 1,2-Diazen 107e wurde erwartungsgemäss nur das Azimin 111e gebildet [113]. Von den aromatischen 1,2-Diazenen (107, R = Aryl), nämlich 107f und 107g, gelangten jeweils beide Stereoisomeren zum Einsatz und führten jeweils zu Gemischen beider stereoisomerer Azimine ((2Z)- bzw. (2E)-111f bzw. 111g) (s. Schema 32) [112]. Mit (E)-1,2-Bis(äthoxycarbonyl)-diazen (107h) entstand kein 1-Phthalimido-azimin [74] [114].

Schema 32:

Be- zeich- nung	R	$RN=NR$ 107	$\xrightarrow{90}$  (2E)-111	+	 (2Z)-111	Azimin- Gesamt- ausbeute ^{b)}	Ref.
<u>a</u>	CH ₃	(E)	2%		40%	42%	[112]
<u>b</u>	C ₂ H ₅	(E)	ca. 2% ^{c)}		57%	ca. 59%	[112]
<u>c</u>	CH(CH ₃)C ₆ H ₅	(E)	ca. 2% ^{d)}		47%	ca. 49%	[112]
<u>d</u>	CH(CH ₃) ₂	(E)	-		30%	30%	[113]
<u>d</u>	CH(CH ₃) ₂	(Z)	90%		-	90%	[113]
<u>e</u>		(Z)	90%		-	90%	[113]
<u>f</u>	C ₆ H ₅	(E)	28%		6%	34%	[112]
<u>f</u>	C ₆ H ₅	(Z)	79%		3%	82%	[112]
<u>g</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	(E)	15%		7%	22%	[112]
<u>g</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	(Z)	93%		3%	96%	[112]
<u>h</u>	C ₂ H ₅ O ₂ C	(E)	-		-	-	[74]
							[114]

a) PN bedeutet Phthalimido.

b) Ausbeute an nach Kristallisation rein erhaltenen Aziminen 111.

c) (2E)-111b wurde nur chromatographisch beobachtet [112].

d) (2E)-111c wurde als nicht kristallisiertes, aber ¹H-NMR.-spektroskopisch reines Rohprodukt in 1-2% Ausbeute isoliert [112].

Festzuhalten an den im Schema 32 zusammengestellten Befunden sind drei Beobachtungen: (1) Mit (Z)-konfigurierten 1,2-Diazenen ((Z)-107d, 107e, (Z)-107f und (Z)-107g) resultierten deutlich bessere Azimin-Gesamtausbeuten als mit den (E)-konfigurierten ((E)-107a, (E)-107b, (E)-107c, (E)-107d, (E)-107f und (E)-107g). Wir schliessen daraus, dass die Addition des Phthalimido-nitrens (90) an die ersteren rascher ist als an die letzteren²³⁾, wodurch die Konkurrenzreaktion (s. Schema 26) in Gegenwart der (Z)-konfigurierten 1,2-Diazene nicht so stark zum Zuge kommt.

(2) Innerhalb der Reihe der (E)-konfigurierten Diazene ergeben die dialkylsubstituierten (Ausnahme aus unbekannten Gründen: (E)-107d) die höheren Azimin-Gesamtausbeuten als die aromatischen. Das Diacyl-diazen 107h addiert das Nitren 90 gar nicht.

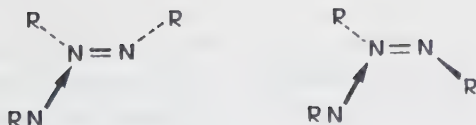
(3) Die Addition von 90 ist stereospezifisch im Sinne einer Erhaltung der Konfiguration an den beiden aus den Diazen-Edukten stammenden Stickstoffatomen. Dies ist zu 100% der Fall bei der Addition von 90 an die beiden Stereoisomeren des 1,2-Diisopropyl-diazens (107d). Da die dabei gebildeten 2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimine ((2Z)- bzw. (2E)-111d) unter verschiedenen Bedingungen stereoisomerisierbar sind (thermisch, photolytisch und protisch (s. Abschnitt 6.3. und [113])), veranlasst uns der Befund stereospezifischer Addition an 107d zu der Annahme, dass auch mit den übrigen aliphatischen 1,2-Diazenen (107a-c) jeweils nur ein stereoisomeres Azimin unter Konfigurationserhaltung gebildet wurde, also (2Z)-111a-c, und dass die Isolierung von beiden Stereoisomeren - in allerdings sehr unterschiedlichen Mengen unter starker Bevorzugung der (2Z)-Azimine - entweder auf nachträgliche Stereoisomerisierung während der Aufarbeitung zurückgeht oder aber darauf, dass die (E)-1,2-Diazene 107a-c während der Reaktion partiell stereoisomerisiert wurden, wobei dann die grössere Reaktivität der (Z)-Isomeren von 107 zum Zuge käme. - Bei den aroma-

23) Ein analoger Reaktivitätsunterschied wird von aromatischen (Z)- bzw. (E)-1,2-Diazenen (107, R = Aryl) bei der Oxydation mit Peressigsäure zu Azoxyverbindungen gefunden [116].

tisch substituierten 1,2-Diazenen (107f und 107g) fällt auf, dass ausgehend von jeweils beiden Stereoisomeren das (2E)-Azimin als Hauptprodukt gebildet wird, allerdings ausgehend von den (Z)-Isomeren von 107f und 107g in viel ausgeprägterem Masse als mit deren (E)-Isomeren. Es kommt also auch hier eine gewisse Tendenz zur Konfigurationserhaltung zum Ausdruck. Ob sich dahinter allerdings eine - durch Stereoisomerisierung der Edukte vor der Addition oder der Produkte während der Aufarbeitung verdeckte - auch hier konfigurationserhaltende, hohe Stereospezifität verbirgt, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen. Immerhin wurden die im Schema 32 angegebenen Ausbeuten der stereoisomeren p-Tolyl-azimine ((2E)- bzw. (2Z)-111g) bei der Addition von Phthalimidonitren (90) an (E)-1,2-Di-p-tolyl-diazen ((E)-107g) unter möglichst schonender Aufarbeitung (Lichtausschluss, Produktreinigung ohne Chromatographie am leicht sauren Kieselgel) durch Leuenberger²¹⁾ bestätigt, womit eine bei der Aufarbeitung erfolgte partielle Stereoisomerisierung der Azimine 111f bzw. 111g weniger wahrscheinlich ist, zumal das Stereoisomerenverhältnis der Phenyl- bzw. p-Tolyl-azimine 111f bzw. 111g unter thermodynamischer Kontrolle nahezu 1 ist (s. Abschnitt 6.3.), während bei der Bildung dieser Azimine aus den (E)-1,2-Diaryl-diazenen (E)-107g bzw. (E)-107f das (2E):(2Z)-Verhältnis in den Produkten diesen Wert deutlich übersteigt (111g: 4,66; 111f: 2,14)²²⁾.

Die drei erwähnten Beobachtungen erlauben Schlüsse auf den Mechanismus der Addition des Phthalimidonitrens (90) an die 1,2-Diazene (107) (vgl. Schema 13). Die raschere Reaktion mit den (Z)-Diazenen spricht dafür, dass der Angriff des Nitrens 90 in der Ebene der Diazen-Moleküle erfolgt (coplanarer Angriff), also gemäss Weg b) im Schema 13, denn ein solcher Angriff erfolgt bei den (Z)-Diazenen auf der unsubstituierten Seite des Moleküls und ist darum sterisch weniger gehindert als bei den (E)-Diazenen, wo sich das Nitren neben einem cis-vicinal gelegenen Substituenten dem Diazen nähern muss (s. Figur 1). Ein Angriff senkrecht zur Diazen-ebene an dessen π -System (Weg a) oder c) in Schema 13)

sollte nach Befunden bei Cycloadditionen an das π -System von Olefinen mit den (Z)-Isomeren weniger rasch als mit den (E)-Isomeren erfolgen (grössere sterische Kompression der Substituenten R im Uebergangszustand der Addition an (Z)-Edukte wegen der Verkleinerung der RNN-Winkel von ca. 120° auf ca. $109,5^\circ$) [117]. Auch die konfigurationserhaltende Stereospezifität der Addition von 90 ist im Einklang mit einer coplanaren Addition, indem bei einer solchen die Phthalimido-N-Gruppierung nur den Platz eines Extra-Elektronenpaares (zur Definition des "Platzes" eines Extra-Elektronenpaares s. Abschnitt 3.4.) einnimmt, ohne dass die N,N-Bindung der Diazene oder deren zweites Stickstoffatom davon betroffen wäre, was in beiden Fällen zu Inversion führen könnte.



Figur 1: Coplanare Nitrenaddition an 1,2-Diazene

Ein coplanarer Nitrenangriff bedeutet, dass sich das Nitren 90 als Elektrophil an eines der Extra-Elektronenpaare des Diazens 107 anlagert. Dies kann nach der Grenzorbitalbeachtung [118] als eine durch Wechselwirkung zwischen dem LUMO des Nitrens und dem HOMO des Diazens kontrollierte

Reaktion angesehen werden, deren Uebergangszustand eine umso grössere Stabilisierung erfährt, je kleiner die Energiedifferenz dieser Orbitale ist, sofern sie symmetrieäquivalent sind (gleiche Vorzeichen für die reagierenden Zentren haben)²⁴⁾. Unsere Befunde bezüglich der Azimin-Gesamtausbeute (s. Schema 32) sind im Einklang mit einer derartigen Betrachtung, indem die Azimin-Gesamtausbeuten mit 1,2-Dialkyl-diazenen (107, R = Alkyl) - jedenfalls bei den langsamer und darum vermutlich selektiver reagierenden (E)-Isomeren - höher sind als mit gleich konfigurierten 1,2-Diaryl-diazenen (107, R = Aryl), während 1,2-Diacyl-diazene (107, R = COR') anscheinend überhaupt nicht mehr mit dem Nitren 90 zu reagieren vermögen.

Unter der Annahme, dass der nach der INDO-Methode berechnete Wert für das LUMO des Phthalimido-nitrens (90) von 1,82 eV [119] verlässlich ist, lässt sich nämlich die beobachtete Reaktivitätssequenz der 1,2-Diazene (s. oben) mit den relativen Energien ihrer HOMO's korrelieren. Als HOMO von 1,2-Diazenen wird die antibindende Linearkombination n_- der sp^2 -Hybridorbitale der beiden benachbarten Extra-Elektronenpaare angenommen [109] [120]. Die Energieaufspaltung zwischen der bindenden (n_+) und antibindenden (n_-) Linearkombination ist umso grösser, je weniger Delokalisierung der Extra-Elektronenpaare in das elektronische System der Diazensubstituenten möglich ist, wobei Delokalisierung hier im Sinne eines Mischens von symmetrieäquivalenten, energetisch relativ nahe beieinander liegenden Molekülorbitalen gemeint ist (vgl. [120]) und nicht mit dem Grenzstrukturmodell der klassischen Resonanztheorie verwechselt werden darf.

Für die unter unseren 1,2-Diazenen (107) am wenigsten Delokalisierungsmöglichkeit für die Extra-Elektronenpaare besitzenden 1,2-Dialkyl-diazene (107, R = Alkyl) wurde durch

- 24) Diese Bedingung ist für Nitrenadditionen immer erfüllt, da die molekulare Symmetrie der Nitrene jeweils passende Vorzeichenwahl zulässt.

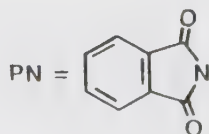
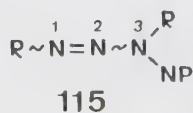
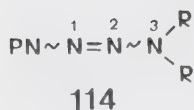
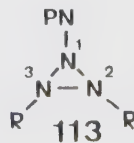
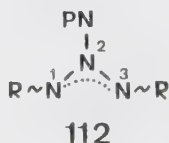
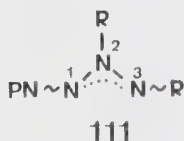
Photoelektronenspektroskopie eine n_+/n_- -Energieaufspaltung von 3,0-3,7 eV bei einem Energiewert für n_- von -(8-9) eV gefunden [109] (vgl. [120]). Mit einem solchen Energiewert sollte n_- als HOMO noch recht gut mit dem LUMO des Nitrens 90 bei 1,82 eV [119] korrelieren. Weitestgehende Delokalisierung der Extra-Elektronenpaare ist andererseits bei den 1,2-Diacyl-diazenen (107, R = COR') zu erwarten, damit aber auch relativ geringe n_+/n_- -Aufspaltung und somit ein energetisch relativ tief liegendes n_- mit relativ grossem Energieabstand vom LUMO des Nitrens 90. Empirische Werte für die MO-Energien von 1,2-Diacyl-diazenen (107, R = COR') sind meines Wissens nach nicht bekannt. 1,2-Diaryl-diazene (107, R = Aryl) sollten bezüglich Delokalisierung der Extra-Elektronenpaare eine mittlere Stellung einnehmen, d.h. n_+/n_- -Aufspaltungen von weniger als 3 eV haben (berechnete, z.T. auf die Analyse von Elektronenspektren gestützte Werte für 1,2-Diphenyl-diazene (107f) variieren zwischen 0 und 7 eV, wobei neuere und zuverlässigere Ansätze zu 0,8-1,8 eV kommen (s. [120])). Damit käme den 1,2-Diaryl-diazenen (107, R = Aryl) ein bei tieferer Energie gelegenes n_- als den 1,2-Dialkyl-diazenen (107, R = Alkyl) und daher weniger bindende Ueberlappung mit dem LUMO des Nitrens 90 im Uebergangszustand der Nitrenaddition zu.

Vergleicht man schliesslich die Reaktivität des Phthalimido-nitrens (90) gegenüber 1,2-Diazenen (107) mit derjenigen gegenüber Olefinen, so ergibt sich, dass im ersteren Fall das Nitren als Elektrophil anzusprechen ist, dass es aber gegenüber Olefinen sowohl elektrophilen als auch nukleophilen Charakter besitzt, d.h. dass der Uebergangszustand der Addition an Olefine durch Wechselwirkungen sowohl zwischen dem LUMO des Nitrens und dem HOMO eines Olefins als auch zwischen dem HOMO des Nitrens und dem LUMO eines Olefins stabilisiert wird (vgl. [119]). Als Folge dessen ist die Substituentensteuerung der Reaktivität von 1,2-Diazenen bzw. Olefinen mit dem Phthalimido-nitren (90) entgegengesetzt: Aryl- und ausgeprägter noch acylsubstituierte Olefine ergeben mit 90 die besten Aziridinausbeuten (π -Addition) [107] (zur

Grenzorbitalrationalisierung dieses Effekts s. [119]); bei den 1,2-Diazinen ist die Reaktivitätssequenz gerade umgekehrt (s. Schema 32).

6.2. Konstitution und Konfiguration der 1-Phthalimido-azimine (111)

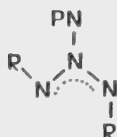
Für die Addukte des Phthalimido-nitrens (90) an 1,2-Diazene (107) (s. Schema 32) mussten wir ausser der 1-Phthalimido-azimin-Konstitution 111 zunächst noch andere Konstitutionen in Betracht ziehen. Solchen Alternativkonstitutionen gemeinsam hatte zu sein, dass das Nitren-Stickstoffatom von 90 offensichtlich mit einem oder beiden Stickstoffatomen der Diazene 107 bei der Addition verknüpft worden war, denn aus den Spektraldaten (s. [112] [113]) folgte, dass einerseits die Phthalimidogruppe (IR.- und ^1H -NMR.-Evidenz) und andererseits die beiden Substituenten der 1,2-Diazene (107) (^1H -NMR.-Evidenz) unverändert in den Addukten vorlagen. Dies wäre bei fünf möglichen Konstitutionen der Fall: bei 1-Phthalimido- und 2-Phthalimido-aziminen (111 bzw. 112), bei 1-Phthalimido-triaziridinen (113) und bei 1-Phthalimido- bzw. 3-Phthalimido-triazinen (114 bzw. 115).



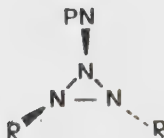
Auch wenn das Konstitutionsproblem für die Addukte des Phthalimido-nitrens (90) inzwischen durch Kristallstrukturanalyse der beiden stereoisomeren 2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimine ((2E)- und (2Z)-111a) endgültig gelöst ist [121] (s. Kap. 11), seien die zur Konstitution 111 zunächst führenden Argumente hier rekapituliert:

- (1) Alle Addukte besitzen wegen der Ähnlichkeit ihrer Bildungsweise, ihrer Spektraleigenschaften und ihres sonstigen Verhaltens (Polarität in der Chromatographie, Löslichkeit, thermische Labilität beim Schmelzen etc.) die gleiche Konstitution.
- (2) Die Triaziridin-Konstitution 113 lässt sich einerseits durch die Langwelligkeit der UV.-Absorption der aromatisch substituierten Beispiele (s. Tab. 8) und andererseits durch die Tieffeldlage der α -Protonen im ^1H -NMR.-Spektrum der aliphatisch substituierten Beispiele (s. [112] [113]) ausschliessen.
- (3) In den ^1H -NMR.-Spektren aller Addukte²⁴⁾ des Schemas 32 wird Nichtäquivalenz der ursprünglich an den 1,2-Diazenen (107) sitzenden Substituenten beobachtet. Unter der Voraussetzung, dass es sich bei den isomeren Adduktpaaren jeweils tatsächlich um Stereoisomerenpaare handelt (s. unten), schliesst diese Beobachtung die Triaziridin-Konstitution 113 und die 2-Phthalimido-azimin-Konstitution 112 aus, denn in beiden Fällen ist jeweils nur ein Stereoisomeres mit nicht-äquivalenten Substituenten R möglich, nämlich 112a bzw. 113a (Pyramidalität und Inversionsstabilität der Ring-Stickstoffatome vorausgesetzt).

24) Bei den Diphenyl-aziminen (2E)- und (2Z)-111f lässt sich die Nichtäquivalenz der beiden Phenylgruppen wegen der Kompliziertheit der ^1H -NMR.-Spektren nicht erkennen. Sie folgt jedoch aus deren ^{13}C -NMR.-Spektren [122] und aus den ^{15}N -NMR.-Spektren der in 2,3-Stellung zu (2E)- und (2Z)-111f isotopisomeren Azimine [122] [123].



112a

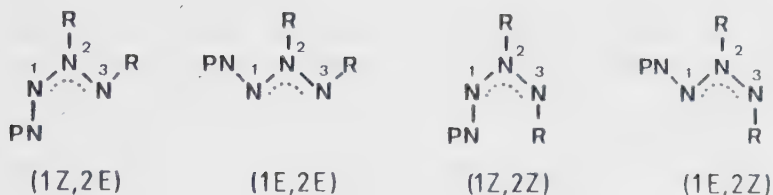


113a

Weiterhin wäre für das 1-Phthalimido-triazen (114) dynamische Äquivalenz der beiden Substituenten R in den ^1H -NMR.-Spektren beider möglichen Stereoisomeren ((E)- und (Z)-Konfiguration an der N,N-Doppelbindung) zu erwarten.

(4) Die 3-Phthalimido-triazen-Konstitution 115 konnte nur anhand des Resultates der thermischen Fragmentierung unserer Addukte (s. Abschnitt 6.4.) ausgeschlossen werden, bei der Produkte mit den Substituenten R an benachbarten Stickstoffatomen entstehen, da Wanderung der Substituenten R an nicht direkt verbundene Stickstoffatome (wie in 115) bei der Addition und Rückwanderung bei der thermischen Fragmentierung unwahrscheinlich schien. Auf gleiche Weise liess sich auch gegen 114 argumentieren.

Bei der somit verbleibenden 1-Phthalimido-azimin-Konstitution 111 sind die vier Stereoisomeren (1Z,2E)-, (1E,2E)-, (1Z,2Z)- und (1E,2Z)-111 möglich.



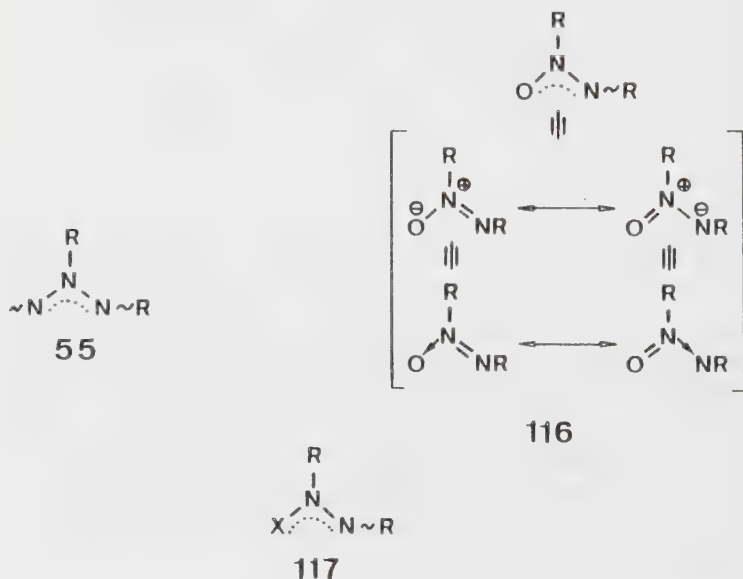
111

In allen vier Stereoisomeren sind die Substituenten R nicht-äquivalent, was mit der ^1H -NMR.-Beobachtung übereinstimmt (s. oben). Wir haben jedoch nicht vier, sondern nur jeweils zwei Isomere erhalten. Dass es sich dabei um Stereoisomere handelt, schlossen wir vorläufig aus der leichten Ueberführbarkeit der Isomeren ineinander (s. Abschnitt 6.3.). Die Kristallstrukturanalyse von (2E)- und (2Z)-111a [121] (s. Kap. 11) und die ^{15}N -NMR.-Spektren der in N(2) und N(3) isotopmarkierten Isomeren (2E)- und (2Z)-111f [123] haben diese Annahme bestätigt.

Durch diese Informationen bestätigt wurde auch die weitere Annahme, dass die N(2),N(3)-Bindung das die Stereoisomeren unterscheidende stereogene Zentrum ist, und schliesslich bekräftigten die genannte Strukturanalyse [121] bzw. die ^{15}N -NMR.-Untersuchung [123] die aus den folgenden Argumenten zuvor abgeleiteten Konfigurationszuordnungen:

(1) Aus stereoisomeren 1,2-Diazenen (107) wird - zumindest bei aliphatischer Substitution (s. Abschnitt 6.1.) - jeweils nur eines der stereoisomeren Azime 111 gebildet, dessen N(2),N(3)-Bindung die aus dem Diazen stammenden Substituenten trägt, deren räumliche Anordnung aufgrund der vorstehend mechanistischen Interpretation der Nitrenaddition (s. Abschnitt 6.1.) im Sinne einer Konfigurationserhaltung plausibel mit der Diazenkonfiguration verknüpft werden kann.

(2) Azimine (55) sind iso- π -elektronisch mit analog substituierten 1,2-Diazen-oxiden²⁵⁾ (116). Beide Verbindungstypen können als 1.3-Dipole durch die allgemeine Formel 117 widergegeben werden, wobei X im Falle der 1-Phthalimido-azimine (111) die Phthalimido-N-Gruppe und im Falle der 1,2-Diazen-oxide (116) ein Sauerstoffatom ist.



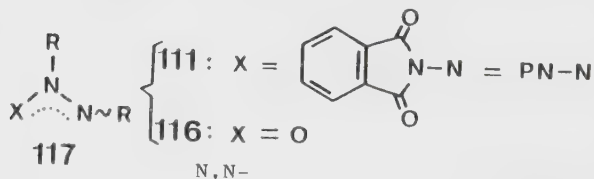
Die iso- π -elektronische Relation zwischen Aziminen (55) und 1,2-Diazen-oxiden (116) kommt in den UV.-Spektren der 1-Phthalimido-azimine (111) zum Ausdruck, die zugleich eine Basis für deren Konfigurationszuordnung liefern (s.Tab.8). Diese Spektren sind nämlich bei den arylsubstituierten Aziminen 111 im langwelligen Bereich (330-350 nm) ähnlich denjenigen von 1,2-Diaryl-diazen-oxiden (116, R = Aryl), wobei den aromatischen (2E)-Aziminen 111 (R = Aryl) bzw. (E)-Diazen-oxiden (116, R = Aryl) jeweils das weniger in-

25) Im folgenden wegen ihrer einfachen Brauchbarkeit bei ungleichen Substituenten R bevorzugte Bezeichnung für Azoxyverbindungen.

tensive UV.-Maximum und den (2Z)-Aziminen bzw. (Z)-Diazen-oxiden jeweils ein UV.-Maximum höherer Intensität zukommt. Bei den aliphatischen 1-Phthalimido-aziminen (111, R = Alkyl) sind die (2E)-Isomeren durch ein im Vergleich zu einer Schulter bei ihren (2Z)-Stereoisomeren etwas längerwelliges UV.-Maximum geringerer Extinktion charakterisiert (s. Tab. 8 und [113]). Dieser Befund ist bezüglich der relativen Lage auf der Wellenlängenskala analog der Situation bei (E)- bzw. (Z)-1,2-Dialkyl-diazen-oxiden (116, R = Alkyl), deren UV.-Maxima allerdings jeweils um ca. 40 nm bathochrom verschoben sind (s. Tab. 8).

Diese auf iso- π -elektronischer Relation basierende Analogie der UV.-Spektren von 1-Phthalimido-aziminen (111) und 1,2-Diazen-oxiden (116) impliziert, dass die Phthalimidogruppe nicht mit der Aziminfunktion konjugiert ist. Dies wird durch die Strukturanalyse von (2E)- und (2Z)-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimin (111a) bestätigt, wo ein normaler N,N-Einfachbindungsabstand für die Phthalimido,N(1)-Bindung gefunden wird (s. Kap. 11) [121].

Tabelle 8. Konfigurationsspezifische UV.-Daten von
1-Phthalimido-aziminen (111) und Diazen-oxiden
(116) in Aethanol



X	R	Konfiguration	UV.-Banden [nm/ε]	Ref.
PN-N	C ₆ H ₅	(2E)	Max. 342/6750	[112]
O	C ₆ H ₅	(E)	Max. 320/3500	[124]
PN-N	C ₆ H ₅	(2Z)	Max. 338/16400; Sch. 314/12170	[112]
O	C ₆ H ₅	(Z)	Max. 322/15400	[124]
PN-N	p-CH ₃ C ₆ H ₄	(2E)	Max. 345/7240	[112]
O	p-CH ₃ C ₆ H ₄	(E)	Max. 338/4100	[126]
PN-N	p-CH ₃ C ₆ H ₄	(2Z)	Max. 342/18300; Sch. 313/12070	[112]
O	p-CH ₃ C ₆ H ₄	(Z)	Max. 331/18300	[126]
PN-N	Alkyl	(2E)	Max. 274 [±] 4/10000 [±] 1000	[113]
O	Alkyl	(E)	Max. 230 [±] 3/ca. 6000	[125]
PN-N	Alkyl	(2Z)	Sch. 260 [±] 4/15000 [±] 1000	[112][113]
O	Alkyl	(Z)	Max. 220 [±] 3/ca. 6000	[125]

(3) Diese UV.-spektroskopische Konfigurationszuordnung lässt sich noch mit anderen Eigenschaften korrelieren, in denen sich die Stereoisomeren der 1-Phthalimido-azimine (111), wie auch die entsprechend substituierten Diazen-oxide (116), konfigurationsspezifisch unterscheiden, nämlich:

(a) Für beide Verbindungsklassen des Typs 117 (X = Phthalimido-N oder O) gilt, dass die (2Z)- bzw. (Z)-Isomeren bei der Chromatographie an Kieselgel grössere R_f-Werte aufweisen als die entsprechenden (2E)- bzw. (E)-Isomeren.

(b) Bei (Z)-1,2-Diaryl-diazen-oxiden ((Z)-116, R = Aryl) absorbieren die ortho-Protonen beider Arylringe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Deuteriotrichlormethan separiert von den übrigen aromatischen Protonen bei tiefstem Feld ($\delta > 8,0$ ppm), während bei den (E)-Isomeren alle aromatischen Protonen zusammen bei höherem Feld erscheinen (vgl. [30] [127]). Bei den aromatisch substituierten 1-Phthalimido-aziminen (111, R = Aryl) haben ebenfalls nur die (2Z)-konfigurierten in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Deuteriotrichlormethan noch Signale von Arylprotonen bei $\delta > 8,0$ ppm, während die (2E)-konfigurierten erst unterhalb von 8,0 ppm Signale aufweisen. Es ist von Interesse, dass im Gegensatz zu den Diaryl-diazen-oxiden mit (Z)-Konfiguration bei den entsprechend konfigurierten 1-Phthalimido-aziminen ((2Z)-111, R = Aryl) das Signal bei höchstem Feld nur für zwei Protonen integriert, im Falle von (2Z)-111f als doppeltes Dublett ($J = 8$ und 2 Hz) und im Falle von (2Z)-111g als Dublett ($J = 9$ Hz)²⁶. Unter der Voraussetzung, dass die (2Z)-Konfiguration mit (1E)-Konfiguration gekoppelt ist (s. unten), lässt sich dieser Befund dahingehend interpretieren, dass die erwähnten 2-Protonensignale von den ortho-Protonen desjenigen Arylsubstituenten herrühren, der an N(2) des Azimins und damit in cis-vicinaler Lage zur Phthalimidogruppe in deren entschirmenden Einfluss sitzt [128]. - Mit aliphatischen Substituenten wird bei den 1,3-Dipolen 117 (X = Phthalimido-N bzw. O) bei (2Z)- bzw. (Z)-Konfiguration ein relativ kleiner Unterschied der chemischen Verschiebungen der α -Protonen beider Alkylgruppen ($\Delta\delta \approx 0,4$ ppm), bei (2E)- bzw. (E)-Konfiguration jedoch eine grössere Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta \approx 0,6$ ppm) festgestellt (s. [113] bzw. [129])²⁷.

26) Dieser Befund kommt nicht in [112] zum Ausdruck, da wir ihn damals nicht zu interpretieren wussten. Eine Interpretation auf der Basis der durch die Kristallstrukturen von (2Z)- und (2E)-111a erhaltenen Kenntnisse ist jetzt möglich (s. Text).

27) Bei cyclischen, also in (E)-Konfiguration fixierten Diazenoxiden (116) absorbieren allerdings die beiden α -Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei fast gleicher chemischer Verschiebung [130].

Bezüglich der N(1),N(2)-Konfiguration der 1-Phthalimido-azimine (111) erlauben die Spektraldaten keine Zuordnung. In den Kristallen der beiden stereoisomeren 2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimine (111a) findet man (1Z,2E)- bzw. (1E,2Z)-Konfiguration [121] (s. Kap. 11). Da sich die IR.-Spektren dieser Stereoisomeren in festem Zustand (KBr-Pressling) jeweils von denjenigen in Lösung kaum unterscheiden [112], dürfen wir annehmen, dass diese Konfigurationen bezüglich der N(1),N(2)-Bindung auch in Lösung vorliegen. Ein Vergleich der IR.-, UV.-, ¹H-NMR.- und MS.-Daten (s. [112] [113] [122]) der übrigen 1-Phthalimido-azimine (111b-g) mit denen der beiden Stereoisomeren von 111a lässt keine starken Unterschiede für die jeweils gleich an N(2),N(3) konfigurierten Verbindungen erkennen ausser solchen, die auf Substituenteneinflüsse zurückgehen (z.B. UV.- und ¹H-NMR.-Prägung bei Dialkyl- bzw. Diarylsubstitution). Unter der Voraussetzung, dass bei N(1),N(2)-Konfigurationen, die von den bei 111a gefundenen Verhältnissen abweichen, deutlichere Unterschiede in den Spektraldaten auftreten würden, nehmen wir als Arbeitshypothese an, dass bei allen unseren 1-Phthalimido-Aziminen (111) die (2E)-Isomeren (1Z)-Konfiguration und die (2Z)-Isomeren (1E)-Konfiguration besitzen. Dies erscheint auch nach einer qualitativen Abschätzung der sterischen Spannungen in den vier möglichen Stereoisomeren plausibel, da das (1E,2E)-Isomere durch zweimalige vicinale cis-Lage von Substituenten und das (1Z,2Z)-Isomere durch 1,5-Spannung der Phthalimidogruppe an N(1) und des Substituenten an N(3) energetisch höher liegen sollten als die beiden anderen Stereoisomeren ((1Z,2E) bzw. (1E,2Z)), die jeweils nur eine vicinale cis-Anordnung von Substituenten aufweisen. Es sieht also so aus, als ob sich die Konfigurationen beider durch ein gemeinsames Atom (N(2)) verknüpfter stereogener Zentren (N(1),N(2) bzw. N(2),N(3)) in den 1-Phthalimido-aziminen wechselseitig determinieren.

6.3. Stereoisomerisierung der 1-Phthalimido-azimine (111)

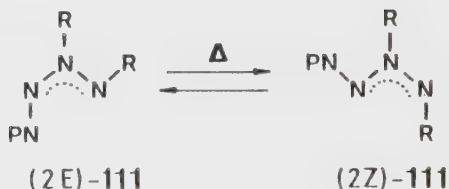
Gewisse Stereoisomeren der 1-Phthalimido-azimine (111) lassen sich unter drei verschiedenen Bedingungen ineinander umwandeln, nämlich thermisch, photolytisch und säurekatalysiert.

6.3.1. Thermische Stereoisomerisierung

Thermische Isomerisierung findet bei den aromatisch substituierten 1-Phthalimido-aziminen 111f ($R = C_6H_5$) und 111g ($R = p-CH_3C_6H_4$) in Lösung schon bei Raumtemperatur statt, und zwar ausgehend von beiden Stereoisomeren bis zur Einstellung eines (2Z)/(2E)-Gleichgewichts (s. Schema 33), und beim (2E)-konfigurierten 2,3-Diisopropyl-azimin 111d, das sich - im Rahmen der 1H -NMR.-spektroskopischen Erfassbarkeit - vollständig in sein (2Z)-Isomeres umwandelt (s. Schema 33). Bei den Isomeren des 2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimins (111a) und beim (2E)-fixierten Azimin 111e stellten wir keine thermische Isomerisierung fest [112] [113], sondern nur Fragmentierung (s. Abschnitt 6.4.), die als Konkurrenzreaktion auch bei den erwähnten Isomerisierungen eine Rolle spielt. Bei den übrigen Isomerenpaaren des Schemas 32, also 111b und 111c, wurde die thermische Isomerisierbarkeit nicht untersucht.

Als Mechanismus der thermischen Isomerisierung von 1-Phthalimido-aziminen (111) zogen wir zunächst unter damals noch unbewiesener Voraussetzung eines intramolekularen Verlaufs zwei Wege in Betracht [112]: Entweder planare Inversion (s. Schema 34) der beiden stereogenen Zentren ($N(1), N(2), N(3)$; zum Begriff Inversion s. Abschnitt 3.4.) oder pyramidale Inversion (s. Schema 35) der Ringstoffatome eines intermediären Triaziridins 113.

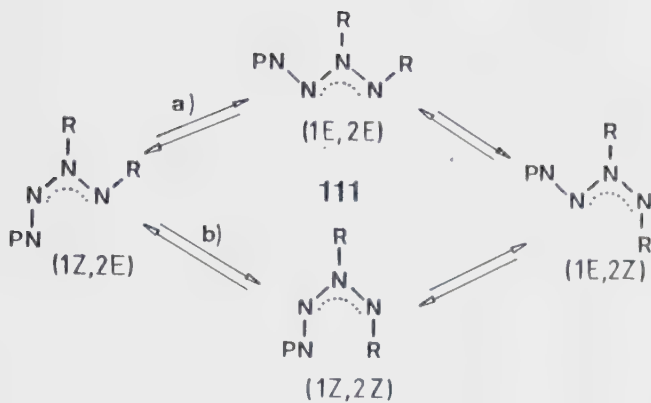
Schema 33:



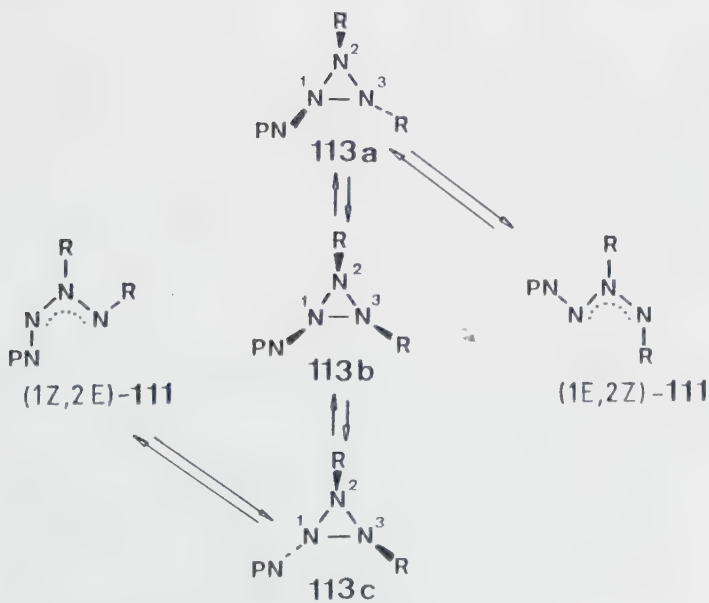
Konstitution	R	(2E):(2Z) im Gleichgewicht	Ref.
<u>111f</u>	C ₆ H ₅	2,33 ^{a)}	[112]
<u>111g</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	1,22 ^{b)}	[112]
<u>111d</u>	CH(CH ₃) ₂	<0,05 ^{b)}	[113]

- a) Gewichtsverhältnis der mit einer Gesamtausbeute von 73-74% ausgehend von beiden Stereoisomeren von 111f nach der thermischen Isomerisierung isolierten und kristallisierten Isomeren. Der Wert ist vermutlich etwas zu hoch (s. die Befunde bei 111g bzw. 122 und 123 (Schema 37)).
- b) ¹H-NMR.-spektroskopisch bestimmtes Isomerenverhältnis, bei 111g anhand der Methylsignale (ausgehend von beiden Stereoisomeren), bei 111d anhand der Methin- und der Methylsignale (ausgehend von (2E)-111d).

Schema 34:



Schema 35:

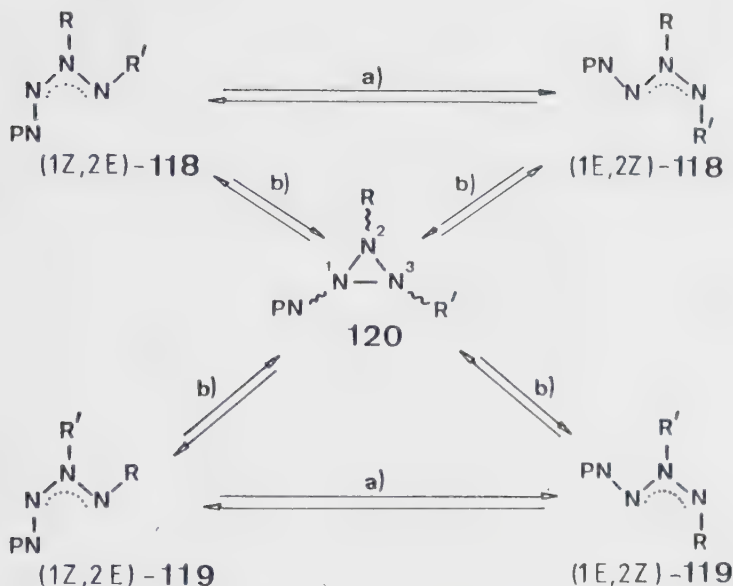


Da sich bei der Rückisomerisierung eines intermediären 1-Phthalimido-triaziridins (113) zum 1-Phthalimido-azimin (111) sowohl die N(1),N(2)- als auch die N(1),N(3)-Bindung öffnen kann, sollte ein Triaziridin-Mechanismus der thermischen Isomerisierung von 1-Phthalimido-aziminen (111) nach Schema 35 dann erkennbar werden, wenn ungleiche, aber möglichst ähnliche Substituenten R und R' vorliegen wie in 118 und 119 (s. Schema 36). Isomerisierung über ein intermediäres Triaziridin 120 (Weg b) im Schema 36) könnte nämlich alle vier Azimin-Isomeren (je ein Stereoisomerenpaar von 118 und 119) ineinander überführen, so dass ausgehend von einem jeden einzelnen Isomer im Gleichgewicht alle vier Isomeren in konstantem Verhältnis vorliegen sollten. Bei Isomerisierung durch planare Inversion (Weg a) im Schema 36) würden nur die Stereoisomeren von 118 bzw. 119 paarweise ineinander umgewandelt, aber keine Konstitutionsisomerisierung von 118 nach 119 und umgekehrt eintreten²⁸⁾.

Zur experimentellen Klärung des Mechanismus der (2E)/(2Z)-Isomerisierung von 2,3-Diaryl-1-phthalimido-aziminen (111, R = Aryl) wurde Phthalimido-nitren (90) an (E)- und (Z)-1-Phenyl-2-(p-tolyl)-diazan (121) addiert, wobei sich die vier erwarteten Azimin-Isomeren (2E)- und (2Z)-122 sowie (2E)- und (2Z)-123 bildeten [128] (s. Schema 37). Obwohl sich diese vier Produkte chromatographisch nicht vollständig voneinander trennen liessen, gelang partielle Anreicherung von gleichkonfigurierten Konstitutionsisomeren und in

- 28) Bei ungleich substituierten 1,2-Diazan-oxiden (116, R $\neq$ R'), d.h. zu 118 bzw. 119 iso- π -elektronischen Molekülen, tritt das analoge Problem auf. Im Fall der Phenyl-(p-tolyl)-diazan-oxide (116, R = C₆H₅ bzw. p-CH₃C₆H₄) bleibt die Konstitution während der thermischen (E) $\rightarrow$ (Z)- und bei der photochemischen (Z) $\rightarrow$ (E)-Isomerisierung erhalten [30]. Die Stereoisomerisierung von Diaryl-Diazan-oxiden (116, R = Aryl) erfolgt also durch planare Inversion.

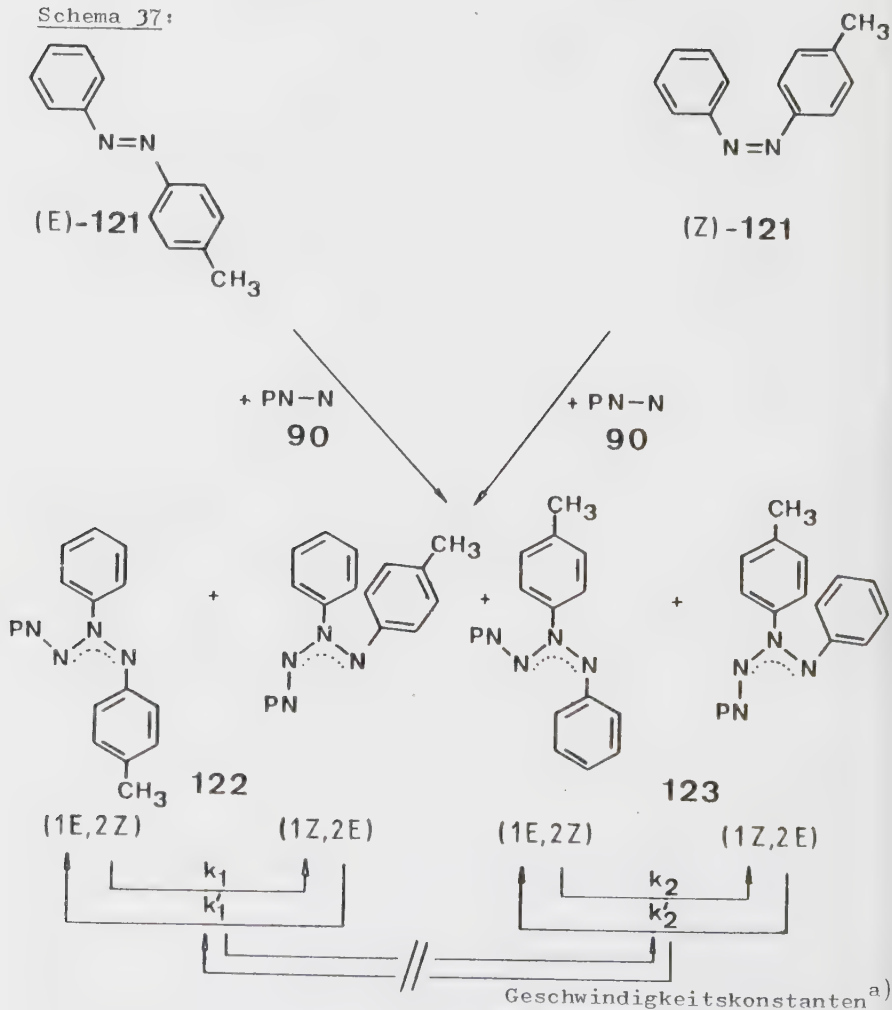
Schema 36:



einer Fraktion auch weitgehende (85%) Anreicherung nur eines Isomeren, nämlich (2Z)-123, durch Chromatographie und Kristallisation.

Die Analyse der Isomerengemische erfolgte ^1H -NMR.-spektroskopisch anhand der Methylsignale. Dabei musste die Zuordnung dieser Signale zu den vier Isomeren des Schema 37 mit gewissen Unsicherheiten behaftet bleiben (s. [128]), wobei die Unterscheidung des Paares von (2Z)-Isomeren^a von den beiden (2E)-Isomeren anhand der im Abschnitt 6.2. erläuterten Konfigurationscharakteristika von 2,3-Diaryl-1-phthalimido-aziminen (111, R = Aryl) mit hoher Sicherheit und die Konstitutionszuordnung nur bei dem erwähnten in einer Fraktion zu 85% vorliegenden Isomeren als (2Z)-123 anhand seines Tieffeld-Dubletts der ortho-Protonen der p-Tolylgruppe an N(2) (vgl. Abschnitt 6.2., Konfigurationscharakteristikum 3b)) mit etwas geringerer Sicherheit möglich war. Für die beiden (2E)-

Schema 37:



Konstitution (2E):(2Z)
im Gleichgewicht^{a)}

<u>122</u>	1,36
<u>123</u>	1,07

$k_1 = 1,65 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$
$k'_1 = 1,20 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$
$k_2 = 4,79 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$
$k'_2 = 4,46 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$

a) Bei 25[±]0,2° C in CDCl₃.

Isomeren ergab sich in den Gemischen kein experimenteller Befund für die Konstitutionszuordnung.

¹H-NMR.-spektroskopische Verfolgung der Isomerisierung mit 5 verschiedenen Isomerengemischen bei Raumtemperatur, z.T. bei verschiedenen Konzentrationen, ergab, dass (a) die Isomerisierung intramolekular verläuft und dass (b) nur paarweise Isomerisierung stattfindet, jeweils von einem (2E)- in ein (2Z)-Isomeres und umgekehrt. Die paarweise Isomerisierung kann bedeuten, dass es sich um reine Inversionsprozesse handelt. Auf dieser Basis wurde denn auch dem aus (2Z)-123 resultierenden (2E)-Isomer die Konstitution 123 und den beiden anderen Stereoisomeren die Konstitution 122 zugeordnet. Paarweise Isomerisierung von (2Z) nach (2E) könnte aber auch bedeuten, dass gleichzeitig mit der Stereoisomerisierung Konstitutionsisomerisierung im Sinne einer dyotropen Umlagerung [131] stattfindet. Wenn dies bei unserem 1-Phthalimido-azimin (111, R = Aryl) der Fall wäre, müssten die in [128] zugeordneten Konstitutionen bzw. die im Schema 37 eingezeichneten Pfeile der Hin- und Rückreaktionen vertauscht werden, d.h. es würde dann gelten:

(1Z,2E)-122 $\rightleftharpoons$ (1E,2Z)-123 bzw. (1E,2Z)-122 $\rightleftharpoons$ (1Z,2E)-123. Allerdings sind bisher dyotrope [1,2]-Wanderungen von Kohlenstoffsubstituenten an Stickstoffgerüsten unbekannt [131]. Zudem sind die Geschwindigkeitskonstanten (s. Schema 37) durchaus plausibel für einen reinen Inversionsprozess, indem die etwas langsamer isomerisierende Konstitution 122 mit der p-Tolylgruppe (+I-Effekt) am negativ polarisierten N(3) (vgl. [123]) eine grössere Inversionsstabilität als das Isomer 123 mit der Phenylgruppe an diesem N-Atom aufweisen sollte, und zwar sowohl bei Inversion durch planares Durchschwingen des Extra-Elektronenpaares an N(3) wie auch via Rotation um die N(2),N(3)-Bindung (s. [33]).

Die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Isomerisierung von (2E)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (111d) in sein (2Z)-Isomeres (bei 65° in C₆D₆: 1,06x10⁻⁴ sec⁻¹; in CDCl₃:

$1,01 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$; in CD_3CN : $0,56 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ [113] ist von der gleichen Grössenordnung wie die bei 122 und 123 (s. Schema 37), womit auch diese Isomerisierung eines aliphatischen 1-Phthalimido-azimins (111, R = Alkyl) als Inversionsprozess zu interpretieren ist. Die Tatsache, dass die Isomerisierung der aromatischen Beispiele nicht schneller als die des aliphatischen 111d ist²⁹⁾ und dass (2E)-111d in so verschieden polaren Lösungsmitteln wie Benzol, Chloroform und Acetonitril praktisch gleich schnell isomerisiert, deutet darauf hin, dass die Inversion eher als Rotation um die N(2),N(3)-Bindung als via Durchschwingen des Extra-Elektronenpaares an N(3) erfolgt. Ein Durchschwingprozess sollte durch Alkylsubstitution eigentlich deutlich gegenüber Arylsubstitution verlangsamt werden und in polaren Lösungsmitteln durch stabilisierende Solvation des Extra-Elektronenpaares langsamer als in apolaren Lösungsmitteln verlaufen [33]. Ein Test des letztgenannten Effektes mit protischen Lösungsmitteln, worin er erst recht zum Ausdruck kommen sollte, war nicht möglich, da Protonen die Isomerisierung von (2E)-111d in (2Z)-111d (nach einem anderen Mechanismus, s. Abschnitt 6.3.2.) katalysieren. Nicht auszuschliessen ist aber auch, dass die thermische Stereoisomerisierung von 1-Phthalimido-aziminen (111) wie auch sonst diejenige von Polyazenen und Polynitrenen einem gemischten Inversionsmechanismus (Änderungen von Torsions- und Bindungswinkeln am invertierenden N-Atom während der Isomerisierung) folgt, wobei ausschliessliche Rotation (nur Änderung der Torsionswinkel) einerseits und ausschliessliches Durchschwingen (nur Änderung der Bindungswinkel) andererseits mechanistische Grenzfälle darstellen würden.

Jedenfalls sprechen unsere kinetischen Befunde [113] [128] wie auch die in der Strukturanalyse beider Isomeren von 2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimin (111a) gefundenen kürzeren

29) Mit der Faustregel einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um das 2- bis 3fache bei Temperaturerhöhung um 10° würden sich für 122 und 123 Geschwindigkeitskonstanten von $1,5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ bei 65° C ergeben.

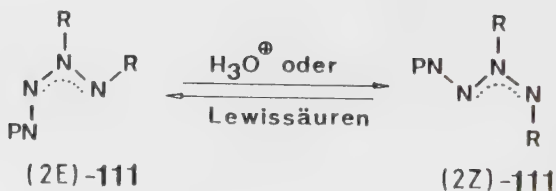
N,N-Bindungslängen für die N(2),N(3)- als für die N(1),N(2)-Bindung [121] dafür, dass die Isomerisierung kinetisch durch die Inversion am stereogenen Zentrum N(2),N(3) bestimmt ist und dass sich die damit verbundene Inversion an N(1),N(2) als schnellerer Prozess daran anschliesst (Weg b) im Schema 34 ausgehend von (1Z,2E)-111) oder dass die (1Z)/(1E)-Isomerisierung der (2E)/(2Z)-Isomerisierung als schnelles Gleichgewicht vorgelagert ist (Weg a) im Schema 34 ausgehend von (1Z,2E)-111).

6.3.2. Säurekatalysierte Stereoisomerisierung

Bei der Addition des Phthalimido-nitrens (90) an (Z)-1,2-Diisopropyl-diazen ((Z)-107d) hatten wir bemerkt, dass das kinetisch kontrollierte Produkt, nämlich (1Z,2E)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin ((1Z,2E)-111d) (s. Schema 32), nur isolierbar ist, wenn man auf die sonst von uns gebrauchte chromatographische Produkttrennung an Kieselgel verzichtet [113]. Mit diesem Adsorbens resultiert nämlich nur das thermodynamisch stabilere (1E,2Z)-111d (s. Schema 33), wofür Stereoisomerisierung des kinetisch kontrollierten Produktes am sauren Adsorptionsmittel verantwortlich ist, denn auch Zusatz von Trifluoressigsäure oder einer Lewissäure wie Zinkchlorid zu Lösungen von (1Z,2E)-111d ergibt quantitative (1Z,2E) $\rightarrow$ (1E,2Z)-Isomerisierung von 111d (s. Schema 38) [113]. Mit Trifluoressigsäure lassen sich auch die Stereoisomeren des Dimethyl-azimins 111a und die des Di-p-tolyl-azimins 111g rasch ins Gleichgewicht setzen [113], das bei 111g demjenigen der thermischen Aequilibration (s. Schema 33) und bei 111a dem Isomerenverhältnis bei der Isolierung aus der Synthesereaktion (s. Schema 32) entspricht.

Die bemerkenswert leichte Stereoisomerisierbarkeit von 1-Phthalimido-aziminen (111, R = Alkyl oder Aryl) unter Säurekatalyse dürfte eine Besonderheit der Aziminfunktion (s. Schema 39) im Vergleich zu anderen 1,3-dipolaren Systemen sein, denn Protonierung (X = H) bzw. Komplexbildung (X = Lewisäure) an einem der endständigen Stickstoffatome führt in jedem Fall (Stereoisomere 124, 125, 126 und 127) zu einem

Schema 38:

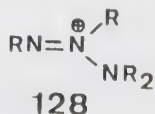


Konstitution	R	(2E):(2Z) im Gleichgewicht ^{a)}	Ref.
<u>111a</u>	CH ₃	0,075	[113]
<u>111d</u>	CH(CH ₃) ₂	0,05	[113]
<u>111g</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	1,08	[113]

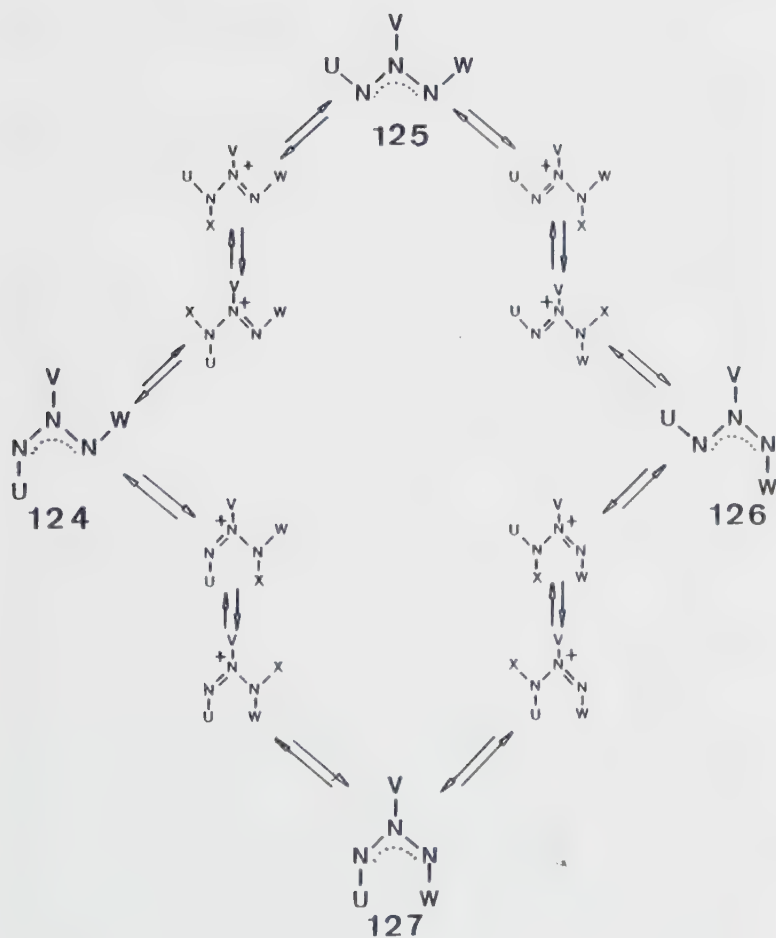
a) ¹H-NMR.-spektroskopisch bestimmtes Isomerenverhältnis.

Aziminium-Ion³⁰⁾, in welchem eine der N,N-Bindung ihren partiellen Doppelbindungscharakter (vgl. [121]) verloren hat und deshalb leichter drehbar geworden ist, so dass ein Gleichgewicht von jeweils zwei (und somit aller) Aziminium-Ionen (kleinere Formeln des Schemas 39) entstehen kann. Bei der Deprotonierung bzw. Dekomplexierung dieses Gemisches dürfte die Ausbildung der durch zweifache 1,4-Spannung bzw. durch 1,5-Spannung thermodynamisch vermutlich ungünstigeren Stereoisomeren 125 und 127 vermieden werden, so dass nur die Stereoisomeren 124 und 126 als isolierbare Molekülspezies zu erwarten sind.

30) Für Gerüste vom allgemeinen Typ 128 schlagen wir den Ausdruck "Aziminium" vor.



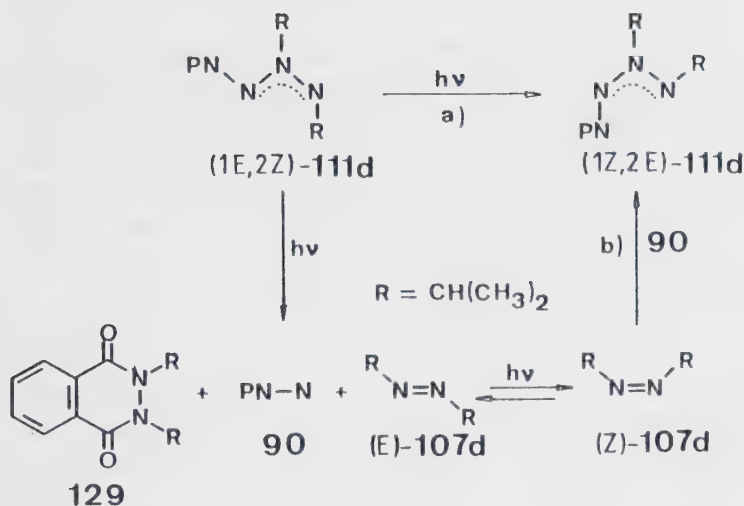
Schema 39:



6.3.3. Photolytische Stereoisomerisierung

N,N-Mehrfachbindungen können in einer Reihe von Fällen photolytisch aus der thermodynamisch stabileren Konfiguration in ein photostationäres Gleichgewicht mit der thermodynamisch weniger stabilen Konfiguration gebracht werden (z.B. 1,2-Diazene [132] oder 1,2-Diazen-oxide [129] [133]). Wegen der zwei in 1-Phthalimido-aziminen (111) vorhandenen stereogenen N,N-Bindungen mit partiellem Doppelbindungscharakter (s. [121] und Kap. 11) war es von Interesse, ob durch Photolyse eventuell andere Stereoisomeren (d.h. (1Z,2Z)- oder (1E,2E)-111, vgl. Schema 34) als die schon bekannten beiden ((1E,2Z)- bzw. (1Z,2E)-111) zugänglich seien. Wir haben daher das thermodynamisch stabilere der beiden Stereoisomeren des 2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimins ((1E,2Z)-111d) unter verschiedenen Bedingungen bestrahlt. Nach Photolyse mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe durch Pyrexfilter wie auch nach Bestrahlung mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe durch Quarzglas zeigten sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes zu etwa 10% die Signale des (1Z,2E)-Isomeren, dessen Isolierung durch Chromatographie allerdings wegen seiner leichten Isomerisierbarkeit (s. Abschnitt 6.3.2.) nicht möglich war. Ausserdem waren im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes die Signale des (E)-1,2-Diisopropyl-diazens ((E)-107d) und des N,N'-Diisopropyl-N,N'-phthaloyl-hydrazins (129, $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$) neben denen einer Reihe von Folgeprodukten des Phthalimido-nitrens (90) (s. Abschnitt 6.5.) erkennbar. Andere Isopropylsignale als die der erwähnten isopropylsubstituierten Produkte traten nicht auf [113], d.h. neben einer Photofragmentierung des Azimins (1E,2Z)-111d durch Spaltung der N(1),N(2)-Bindung (vgl. Abschnitt 6.5.) war Stereoisomerisierung nur in das schon bekannte, thermodynamisch weniger stabile (1Z,2E)-111d eingetreten (vgl. Schema 33).

Schema 40:



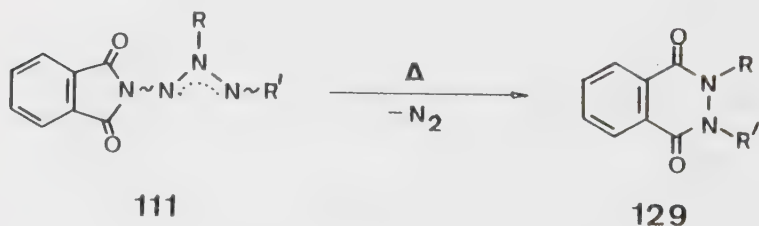
Diese Stereoisomerisierung kann eine intramolekulare Photoisomerisierung analog den Stereoisomerisierungen anderer N,N-Mehrfachbindungen sein (Weg a) im Schema 40), wobei die nicht beobachteten Stereoisomeren ((1Z,2Z)- bzw. (1E,2E)-111d, vgl. Schema 34) als thermodynamisch zu instabil im photostationären Gleichgewicht nicht oder in zu geringer Konzentration vorliegen würden. Möglich ist es aber auch, dass (1Z,2E)-111d während der Photolyse von (1E,2Z)-111d durch Rekombination der Photofragmentierungsprodukte gebildet wurde, d.h. aus Phthalimido-nitren (90) und (Z)-107d, welches zu einigen Prozenten im photostationären Gleichgewicht mit dem anderen Fragmentierungsprodukt, (E)-107d, vorliegt [129] (Weg b) im Schema 40). Photoisomerisierungen anderer 1-Phthalimido-azimine (111) des Schema 32 wurden nicht untersucht (zu deren Photofragmentierung s. Abschnitt 6.5.).

6.4. Thermische Fragmentierung von 1-Phthalimido-aziminen (111)

Drastischere thermische Bedingungen als für deren Stereoiso-

merisierung (s. Abschnitt 6.3.1.), nämlich mehrstündiges bis mehrtägiges Erhitzen in siedendem Trichlormethan, spalten aus den in Schema 32 und 37 aufgeführten 1-Phthalimido-aziminen (111) ein Molekül Stickstoff ab unter Bildung von N,N'-disubstituierten N,N'-Phthaloylhydrazinen (129) in Ausbeuten von 77-97% (s. Schema 41) [112] [113] [128]. Da die thermische Stereoisomerisierung der Azimine 111 rascher als die thermische Fragmentierung verläuft, ist die Konfiguration von 111 im Schema 41 nicht spezifiziert (Wellenlinien).

Schema 41:



R, R' = CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)C₆H₅, CH(CH₃)₂, , C₆H₅, p-CH₃C₆H₄
 R = C₆H₅, R' = p-CH₃C₆H₄; R = p-CH₃C₆H₄, R' = C₆H₅

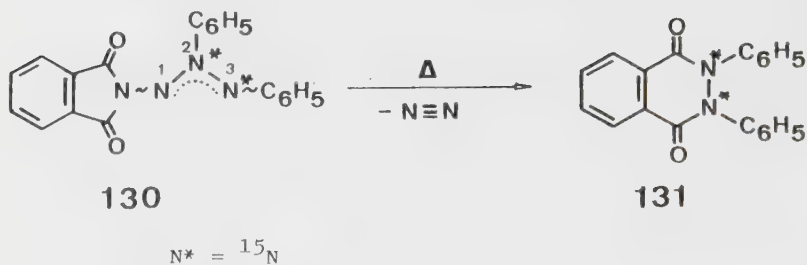
Mit 2,3-Diphenyl-1-phthalimido-2,3-di[¹⁵N]-azimin (130) ergab die Thermolyse während 30 Std. bei 60° 83%, N,N'-Diphenyl-N,N'-phthaloyl-di[¹⁵N]-hydrazin (131) mit einer Isotopengreinheit von mindestens 98% (MS.) [122], d.h. bei der thermischen Fragmentierung werden offenbar ausschliesslich das Imid-Stickstoffatom und N(1) der Azimine 111 abgespalten (s. Schema 42).

Für den Mechanismus dieser Reaktion können zwei Wege in Betracht gezogen werden (s. Schema 43): Bei Weg a) dissoziiert das Azimin 111 in Phthalimido-nitren (90) und ein 1,2-Diazin (107). Eine analoge Dissoziation wurde im Fall von semicyclischen 1-Amino-aziminien beobachtet [84] [99]. Thermische Ab-

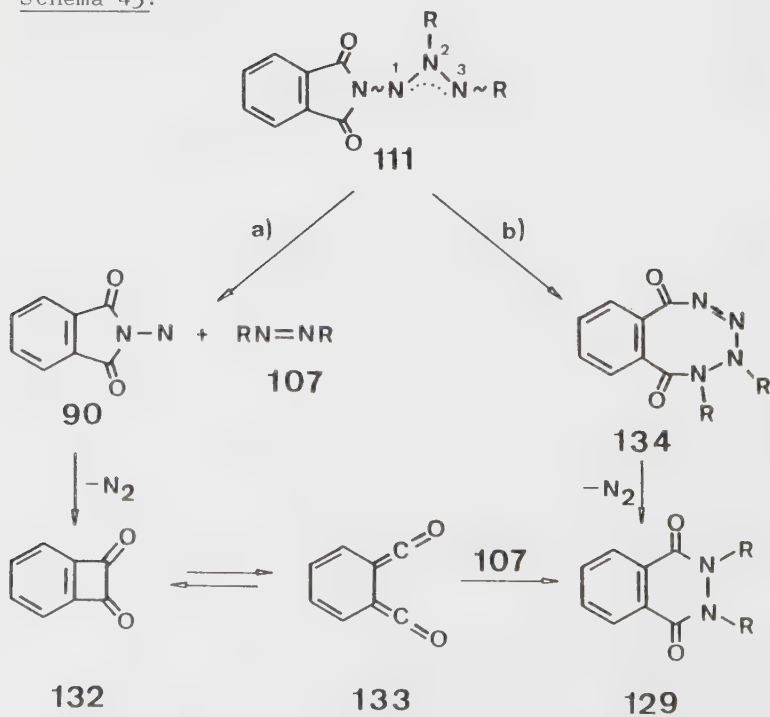
spaltung aus dem Nitren 90 führt zum Benzocyclobutendion (132) (vgl. [66]), welches sich - vielleicht über die isomere Bis-ketenform 133 - mit dem 1,2-Diazon (107) zum Hydrazin 129 rekombiniert. Gegen einen solchen Reaktionsablauf spricht das Ergebnis eines Austauschversuchs: Thermolyse von nicht-markiertem Diphenyl-azimin 111f in Gegenwart von (E)-1,2-Diphenyl-di[^{15}N]-diazon ((E)-107f, doppelt ^{15}N -markiert) ergab 76% unmarkiertes N,N'-Diphenyl-N,N'-phthaloyl-hydrazin (129, R, R' = C_6H_5) und 80% zurückgewonnenes Di[^{15}N]-diazon 107 (R = C_6H_5 , doppelt ^{15}N -markiert). Beide Produkte waren nach den Massenspektren N-isotopenrein. Dieses Ergebnis wäre nur dann mit dem Weg a) (s. Schema 43) vereinbar, wenn das 1,2-Diazon (107) gezwungen wäre, im Verlauf der N_2 -Abspaltung in unmittelbarer Nachbarschaft des Phthaloylsystems zu bleiben. Gegenüber einer solchen, sich durch keine experimentellen Befunde oder theoretischen Gründe aufdrängenden Hypothese halten wir es für wahrscheinlicher, dass die Atome des Azimins 111 während der Thermolyse bis auf das abzuspaltende Stickstoffmolekül kovalent miteinander verbunden bleiben. Dies impliziert einen Weg b) (s. Schema 43), wonach intramolekularer Angriff von N(3) des Azimins 111 an einer der Carbonylgruppen des Phthalimidosubstituenten über ein cyclisches Tetrazen 134 und anschließende Abspaltung von N_2 zum Hydrazin 129 führt. Im Einklang mit dem Weg b) steht der Befund, dass die (1Z,2E)-2,3-Dialkyl-azimine 111a (R = CH_3) und 111b (R = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)³¹⁾ rascher N_2 abspalten als ihre (2Z)-Isomeren [112] [113], da in den letzteren Molekülen der intramolekulare Angriff von N(3) unter der Annahme einer Beteiligung seines Extra-Elektronenpaares erschwert sein dürfte.

31) Die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Fragmentierung von (1Z,2E)-111d beträgt bei 65° in CDCl_3 $6,2 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$, die von (1E,2Z)-111d unter den gleichen Bedingungen $1,8 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ [113].

Schema 42:



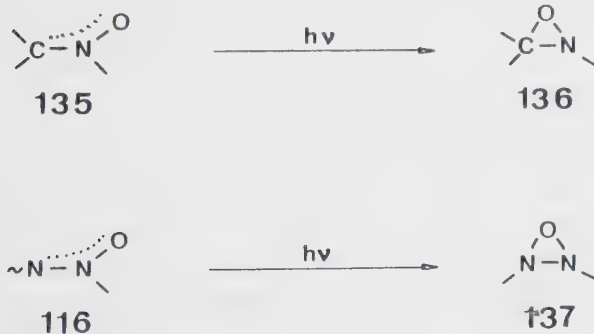
Schema 43:



6.5. Photofragmentierung von 1-Phthalimido-aziminen (111)

Den im Abschnitt 6.3.3. erwähnten Versuchen zur photolytischen Stereoisomerisierung von (1E,2Z)-2,3-diisopropyl-1-phthalimido-azimin ((1E,2Z)-111d) lag ausser dem Interesse an möglicherweise auftretenden, noch unbekannten Azimin-Stereoisomeren (vgl. Abschnitt 6.3.3.) noch die Frage zugrunde, ob 1-Phthalimido-azimine (111) photochemisch zu 1-Phthalimido-triaziridinen (113)³²⁾ cyclisierbar seien. Analoge Photocyclisierungen sind nämlich mit 1,3-dipolaren Molekülen möglich, die den Aziminen (55) iso- π -elektronisch sind, nämlich mit Nitronen (135) zu Oxaziridinen (136) [134] oder mit 1,2-Diazen-oxiden (116) zu Oxadiaziridinen (137) [135] (s. Schema 44), und zwar bei beiden nur mit Alkylsubstituenten zu isolierbaren Dreiringprodukten.

Schema 44:



32) Triaziridine (56) waren bis zu unseren im Kapitel 7 beschriebenen Arbeiten unbekannt, wenngleich öfters postuliert worden. Die diesbezüglichen Literaturangaben sind im Abschnitt 7.3.1. zusammengefasst und kritisch diskutiert.

Photolyse von (1E,2Z)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin ((1E,2Z)-111d) unter verschiedenen Bedingungen (s. Abschnitt 6.3.3.) ergab jedoch ausser dem stereoisomeren (1Z,2E)-111d und (E)-107d sowie N,N'-Diisopropyl-N,N'-phthaloyl-hydrazin (129, R, R' = CH(CH₃)₂) (s. Schema 40 und 45) keine im ¹H-NMR.-Spektrum des Rohproduktes erkennbaren oder bei der chromatographischen Produktanalyse zutage tretenden weiteren isopropylsubstituierten Produkte. Die Chromatographie lieferte in Ausbeuten von jeweils 10-20% Phthalimid (140) und N-Phthalimido-phthalimid (141) [113]. Diese beiden Produkte sind plausible Folgeprodukte der Photofragmentierung eines intermediären 1,4-Bisphthaloyl-2-tetrazens (138) zum Phthalimidoradikal (139) (vgl. Schema 3), welches zu 141 dimerisieren oder sich durch H-Abstraktion vom Lösungsmittel oder aus dem Substrat zum Phthalimid (140) stabilisieren kann (vgl. [45]). Das Tetrazen 138 ist seinerseits ein plausibles Dimerisierungsprodukt des Phthalimido-nitrens (90) (vgl. [69] zur Dimerisierung von Amino-nitrenen (28)). In der Tat treten die Produkte 140 und 141 nicht mehr auf, wenn man das Azimin 111d in Gegenwart von Cyclohexen bestrahlt, durch welches das Nitren 90 unter Bildung des bekannten Aziridins 142 [107] in einer Ausbeute von 50% abgefangen wird [113].

Eine der Photofragmentierung des 2,3-Diisopropyl-azimins 111d analoge Spaltung der N(1),N(2)-Bindung erleidet auch das 2,3-Diphenyl-azimin 111f, dessen Bestrahlung 96% 1,2-Diphenyl-diazon (107f) und 61% Phthalimid (140) liefert [113]. Damit erweisen sich die 1-Phthalimido-azimine (111) als ähnlich photolabil wie die Addukte des Phthalimido-nitrens (90) an Sulphoxide [102], an Styrol und an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen [104], bei denen ebenfalls Photodissoziation in das Nitren 90 und den ursprünglichen Additionspartner beobachtet wird (vgl. Schema 27).

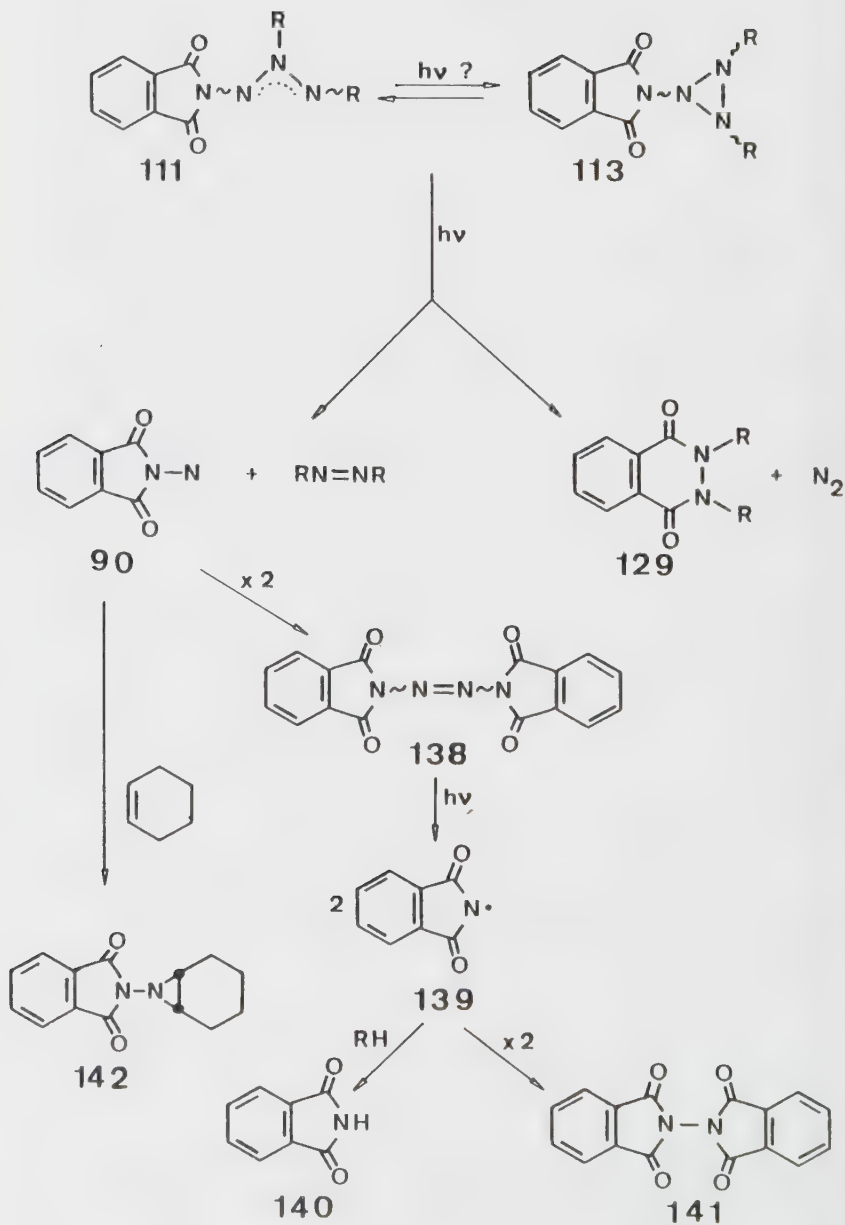
Die Photolabilität von Additionsprodukten des Phthalimido-nitrens (90) könnte damit zusammenhängen, dass die Phthalimi-

dogruppe selber ein ins langwellige UV. hinein absorbierender Chromophor ist [136], der - zumindest bei den 1-Phthalimido-aziminen (111) (s. [113] [121]) - nicht mit dem Chromophor des restlichen Addukt-moleküls in Konjugation steht, d.h. bei den Aziminen 111 mit deren 1.3-dipolarer Aziminfunktion (vgl. Abschnitt 6.2.). Separate Photoanregung beider Chromophore in den 1-Phthalimido-aziminen (111) könnte diesen Molekülen zwei separate Reaktionswege öffnen: Entweder direkte Spaltung der Phthalimido,N(1)-Bindung in zwei relativ stabile Fragmente, das Nitren 90 und ein Diazen 107, oder Cyclisierung zum Triaziridin 113. Und selbst, wenn der letztere Prozess stattfände, läge im Triaziridin 113 der Phthalimidochromophor unverändert langwellig absorbierend vor, während die drei Stickstoffatome des Dreirings ein im Vergleich zur Aziminfunktion voraussichtlich erheblich kürzerwellige UV.-Absorption besäßen, so dass auch 1-Phthalimido-triaziridine (113) Kandidaten für eine Photofragmentierung in das Nitren 90 und ein Diazen 107 via Anregung des Phthalimidochromophors wären.

Das ausserdem noch aus den Photolyseexperimenten erhaltene N,N'-Phthaloylhydrazin (129, $R, R' = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$) wird unabhängig vom Cyclohexenzusatz in etwa gleichbleibender Ausbeute von 11-14% isoliert [113]. Seine Bildung dürfte daher auf einem anderen Weg erfolgen, möglicherweise über die gleichen Zwischenstufen wie bei der Thermolyse (s. Abschnitt 6.4.), nämlich eingeleitet durch nukleophilen Angriff von N(3) des Azimins 111d an der Imidfunktion.

Das Schema 45 fasst die Interpretation der erwähnten Photolyseexperimente verallgemeinert für 1-Phthalimido-azimine (111) zusammen.

Schema 45:

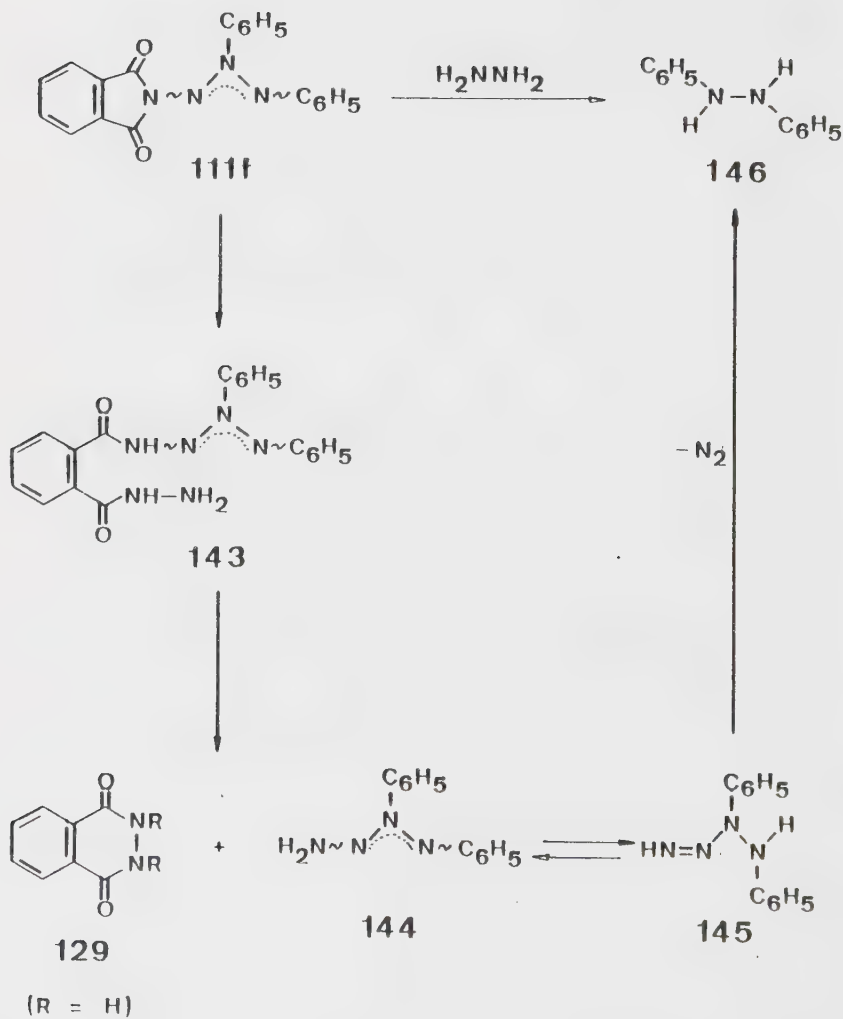


6.6. Hydrazinolyse von 2,3-Diphenyl-1-phthalimido-azimin (111f)

Bei der Auswahl des Phthalimido-nitrens (90) als Additions-partner für 1,2-Diazene (107) spielte in unseren Ueberlegungen auch die Transformierbarkeit des Phthalimidosubstituenten in eine primäre Aminofunktion eine Rolle (s. Tab. 7). Hydrazinolyse eines Gleichgewichts-Stereomengemischs (s. Schema 33) des 2,3-Diphenyl-1-phthalimido-azimins (111f) unter den milden Bedingungen der Eschenmoser-Hydrazinolyse [137] ergab unter Stickstoffentwicklung in 90% Ausbeute 1,2-Diphenylhydrazin (146) und N,N'-Phthaloylhydrazin (129, R, R' = H) [138]. Versuche zur Isolierung von Zwischenprodukten blieben ohne Erfolg.

Als Mechanismus dieser Reaktion (s. Schema 46) ziehen wir Oeffnung des Imidrings durch nukleophilen Angriff von Hydrazin zum Zwischenprodukt 143 in Betracht, gefolgt von intramolekularem Angriff des nichtacylierten Stickstoffatoms der Hydrazinfunktion in 143 unter Abspaltung von N,N'-Phthaloylhydrazin (129, R = H) einerseits und des 1-Amino-azimins 144 andererseits. Tautomerisierung führt von 144 zu einem 1-Tetrazen 145 mit einem Wasserstoffatom an N(1). Solche 1-Tetrazene sind bisher nicht bekannt. Abspaltung von N₂ dürfte aber wie bei den 1,2-Diazenen (107), deren einer Substituent ein Wasserstoffatom ist (vgl. [139]), ein plausibler Zerfallsweg sein, der zum Hydrazin 146 führt.

Schema 46 :



7. Addition von Alkoxycarbonyl-nitrenen (91) an 1,2-Diazene (107)^{21) 33)}

Auf dem Hintergrund der im vorangehenden Kapitel 6 beschriebenen Erfahrungen mit der Addition des Phthalimido-nitrens (90) an 1,2-Diazene (107) wurde die analoge Reaktion des Aethoxycarbonyl- bzw. in einigen Beispielen auch des Methoxycarbonyl-nitrens (91a bzw. 91b) untersucht. Dabei ging es um die Klärung der folgenden Fragen: (1) Addieren sich Alkoxycarbonyl-nitrene (91, R = Alkyl) überhaupt an 1,2-Diazene (107)?

(2) Sind Primärprodukte der Addition isolierbar (vgl. [74] [89])?

(3) Ist die Addition wie die des Phthalimido-nitrens (90) stereospezifisch (vgl. Abschnitt 6.1.)?

(4) Nach welchem Additionsmodus im Sinne von Schema 13 (Abschnitt 4.6.) reagieren die Nitrene 91 mit 1,2-Diazenen (107)?

(5) Lässt sich die Reaktivität der Alkoxycarbonyl-nitrene (91, R = Alkyl) mit 1,2-Diazenen (107) im Vergleich zu derjenigen des Phthalimido-nitrens (90) durch Grenzoritalbetrachtungen rationalisieren?

(6) Wenn die Addition von 91 analog der von 90 verlief, erhielte man 1-Alkoxycarbonyl-azimine (148 bzw. 149), d.h. offenkettige Azimine ohne Stickstoffsubstituenten. Wie würden sich solche Azimine in ihrer Reaktivität (Stereoisomerisierungen, thermische und photolytische Fragmentierungen bzw. gegebenenfalls Photocyclisierungen) von den amidosubstituierten Aziminen 111 (s. Kap. 6) unterscheiden?

(7) Liesse sich aufgrund der thermischen und/oder photochemischen Folgereaktionen solcher 1-Alkoxycarbonyl-azimine

33) Teilweise in einer Kurzmitteilung an der Herbstversammlung der Schweizerischen Gesellschaft in Bern am 20.10.79 durch C. Leuenberger vorgetragen und in vorläufiger Form veröffentlicht [140].

(148 bzw. 149) deren (postuliertes) intermediäres Auftreten bei früheren Versuchen zur Addition des Aethoxycarbonylnitrens (91a) an 1,2-Diazene (107) (vgl. Schema 23 und [74] [89]) stützen bzw. widerlegen?

7.1. Bildung, Konstitution und Konfiguration von 1-Alkoxy-carbonyl-aziminen (148 und 149)

α -Eliminative Bildung von Aethoxycarbonylnitren (91a) aus [(4-Nitrophenyl)sulfonyloxy]-carbamidsäureäthylester (147) mittels Triäthylamin [106] in Gegenwart von aliphatischen 1,2-Diazenen ((E)- und (Z)-107d, $R = CH(CH_3)_2$, bzw. 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (107e))³⁴⁾ ergab 1-Aethoxycarbonylazimine (148) mit den in den Schemata 47 und 48 angegebenen Ausbeuten [141]. Analog erzeugtes Methoxycarbonylnitren (91b) reagierte mit (E)- und (Z)-107d in ganz analoger Weise zu den 1-Methoxycarbonylaziminen (149) in praktisch gleichen Ausbeuten [141] (s. Schema 49).

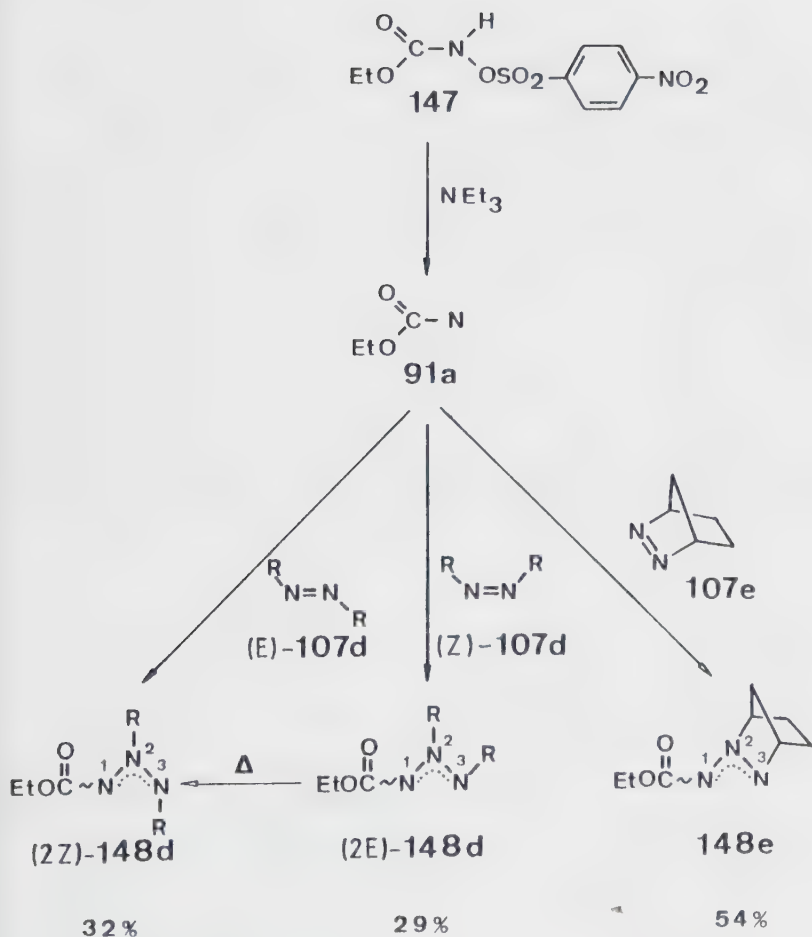
Die Strukturzuordnung der Azimine 148 und 149 beruht auf den folgenden Argumenten:

(1) Alle Addukte der Alkoxy-carbonylnitrene (91, $R = C_2H_5$ bzw. CH_3) an 1,2-Diazene (107) sind 1:1-Addukte (Elementaranalysen).

(2) Alle Addukte sind durch N,N-Verknüpfungen der Edukte entstanden, denn die H-Atome tragenden Kohlenstoffatome der Nitrene 91a bzw. 91b (Aethyl- bzw. Methylgruppe) sowie der 1,2-Diazene (107; zwei Alkyl- bzw. Arylgruppen) haben nach den ¹H-NMR.-Spektren der Addukte die gleichen Nachbaratome,

34) Die aliphatischen 1,2-Diazene 107d und 107e wurden in 10fachem Ueberschuss eingesetzt, da sie sich wegen ihrer niedrigen Siedepunkte leicht destillativ aus dem Rohprodukt entfernen liessen. Die weniger flüchtigen aromatischen 1,2-Diazene 107f und 107g wurden nur äquimolar eingesetzt, da ihr nicht-reagierter Anteil nur chromatographisch vom Aziminprodukt abtrennbar war.

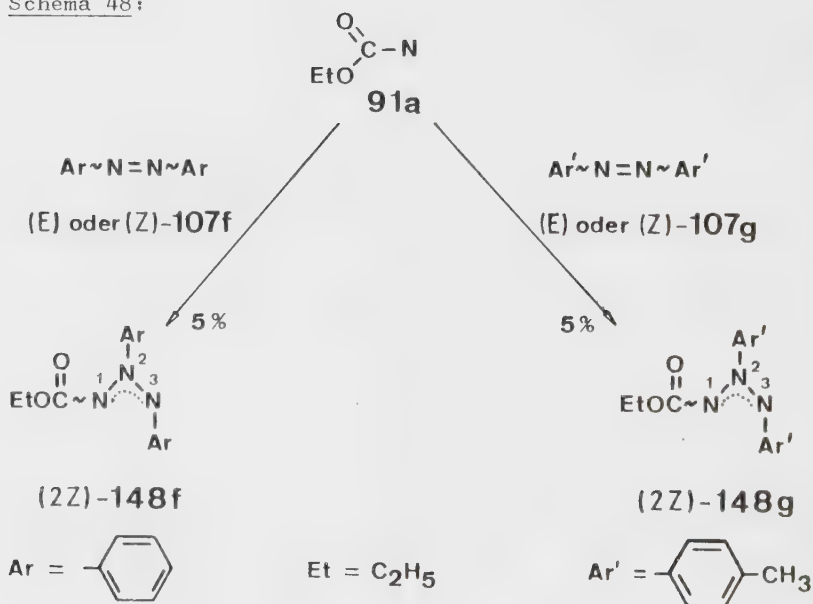
Schema 47:



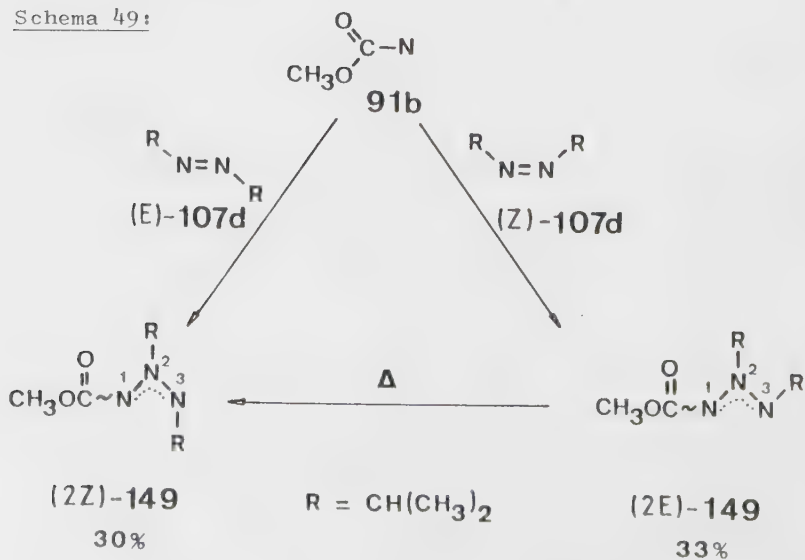
Et = C₂H₅

R = CH(CH₃)₂

Schema 48:



Schema 49:



d.h. H- bzw. Heteroatome, wie in den Ausgangsverbindungen (O-Aethyl bzw. O-Methyl sowie N-Alkyl bzw. N-Aryl).

(3) Alle Addukte haben das gleiche alkoxy-carbonylsubstituierte Polyazagerüst, denn alle verhalten sich chromatographisch ähnlich und haben recht ähnliche IR.-Spektren, in denen eine intensive Bande bei $1670-1680\text{ cm}^{-1}$ für alle Addukte hervorsteht. Auch die UV.- und $^1\text{H-NMR}$.-Spektren sind, zumindest jeweils innerhalb der beiden Klassen von dialkyl- bzw. diaryl-substituierten Produkten, vom gleichen Typ für alle Addukte. Bemerkenswert ist die starke Tieffeldverschiebung der α -Protonen der N-Alkylgruppen (s. Tab. 9).

(4) Die, für eine Urethanfunktion bei ungewöhnlich niedrigen Frequenzen (Normalbereich: $1740-1700\text{ cm}^{-1}$ [143]) auftretende, IR.-Bande ist gut vereinbar mit der Konstitution von 1-Alkoxy-carbonyl-aziminen (148 bzw. 149), bei denen die π -Elektronen der Aziminfunktion über den Carbonylsubstituenten an N(1) delokalisierbar sind.

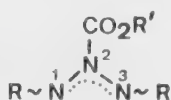


148: $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$

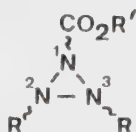
149: $\text{R}' = \text{CH}_3$

(5) Die mit den stereoisomeren 1,2-Diisopropyl-diazenen (107d) gebildeten isomeren Addukte ((2Z)- und (2E)-148d bzw. (2Z)- und (2E)-149) sind Stereoisomere (vgl. Argument (3) über die Konstitutionsgleichheit der Addukte). In jeweils beiden Isomeren sind die beiden Isopropylgrup-

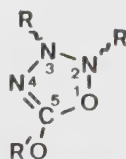
pen, nicht-äquivalent (^1H -NMR.-Befund, s. Tab. 9). Damit können Alternativgerüste wie die von 2-Alkoxycarbonyl-aziminen (150) oder 1-Alkoxycarbonyl-triaziridinen (151) ausgeschlossen werden, denn bei diesen beiden Konstitutionen gibt es jeweils nur ein Stereoisomeres mit nicht-äquivalenten Substituenten R. Auch die anderen von uns erhaltenen 1-Aethoxycarbonyl-azimine (148e, (2Z)-148f und (2Z)-148g) zeigen im ^1H -NMR.-Spektrum Nicht-Äquivalenz der aus den 1,2-Diazinen (107) stammenden Substituenten.



150



151



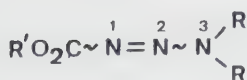
152

(6) Die langwelligen, intensiven Maxima in den UV.-Spektren (370 nm ($\epsilon = 15000$) bei den aromatisch substituierten 148f und 148g bzw. 284-289 nm ($\epsilon = 6400-7400$) bei den aliphatischen 148d, 148e und 149) schliessen eine Triaziridin-Konstitution 151 wie auch die von 5-Aethoxycarbonyl- Δ^4 -1,2,3,4-oxatriazolininen (152) aus. Letztere müssten zudem eine - für einen fünfgliedrigen Ring - ungewöhnlich hohe Energiebarriere der pyramidalen Inversion von N(2) und N(3) aufweisen, um in zwei Stereoisomeren mit nicht-äquivalenten Resten R isolierbar zu sein.

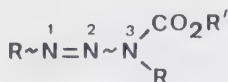
(7) Die Triaziridin-Konstitution 151 muss weiterhin für die Addukte der Alkoxycarbonyl-nitrene (91) an 1,2-Diazene (107) deshalb ausgeschlossen werden, weil solche Triaziridine aus (Z)-148d, (Z)-149d und aus 148e synthetisiert werden konnten (s. Abschnitt 7.3.) und sich in ihren Eigenschaften deutlich von denen der Azimine 148 bzw. 149 unterscheiden (s. Tab. 9).

(8) Die noch verbleibenden Alternativkonstitutionen, nämlich die von 1-Alkoxycarbonyl- und von 2-Alkoxycarbonyl-triazinen

(153 bzw. 154), die beide als Paare von Stereoisomeren ((E)- bzw. (Z)-Konfiguration an der N,N-Doppelbindung) mit nicht-äquivalenten Substituenten R auftreten könnten (bei 153 nur unter der Voraussetzung von auf der $^1\text{H-NMR}$.-Zeitskala langsamer Rotation um die N(2),N(3)-Bindung), schliessen wir aus, da die Thermo- und Photolyse (s. Abschnitt 7.2. bzw. 7.3.) Produkte mit den Substituenten R an benachbarten Stickstoffatomen ergeben, was mechanistisch wenig plausible Substituentenwanderungen bei der Bildung der Addukte (bei 153 an das gleiche Stickstoffatom und bei 153 an nicht-benachbarte Stickstoffatome) wie auch Rückwanderung in den Thermo- bzw. Photolysen erfordern würde. Mit den Konstitutionen 153 154 wären stattdessen bei Thermo- und Photolysen viel eher Fragmentierungen unter N_2 -Abspaltung zu erwarten (vgl. [19] [20]).



153



154

(9) Was die Konfiguration unserer 1-Alkokycarbonyl-azimine (148 bzw. 149) an N(2),N(3) anbelangt, so^a ordnen wir den Addukten an das (E)-1,2-Diazon 107d die Strukturen (2Z)-148d bzw. (2Z)-149 und den mit (Z)-107d erhaltenen Azimininen die Strukturen (2E)-148d bzw. (2E)-149 zu (s. Schemata 47 bzw. 49)²²⁾, da a) eine stereospezifische Addition wahrscheinlicher unter Konfigurationserhaltung als unter Inversion erfolgt sein dürfte (vgl. die Befunde bei der Addition des Phthalimido-nitrens (90) an die Stereoisomeren von 107d und an andere Stereoisomerenpaare von 1,2-Diazonen (107) im Ab-

schnitt 6.1.) und da b) sich (2E)-148d bzw. (2E)-149 thermisch schon bei Raumtemperatur leicht und quantitativ in die thermodynamisch stabileren (2Z)-Isomeren isomerisieren (s. Schemata 47 bzw. 49 und vgl. die analoge Situation bei den 2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-aziminen (111d) im Abschnitt 6.3.1.).

Mit den stereoisomeren 1,2-Diaryl-diazenen (107, R = Aryl) hatten wir ausgehend von beiden Stereoisomeren immer nur ein und dasselbe 1-Aethoxycarbonyl-azimin (148f bzw. 148g) isolieren können (s. Schema 48). Es handelt sich vermutlich um das jeweils thermodynamisch stabilste stereoisomere Azimin, dem wir in Analogie zur Situation bei den 1-Alkoxycarbonyl-aziminen 148d und 149 die (2Z)-Konfiguration zusprechen.

Für die Konfigurationszuordnung an N(1), N(2) in den Alkoxycarbonyl-aziminen (148 bzw. 149) gibt es keine Anhaltspunkte. Die Alkoxycarbonylgruppe ist daher in den Formelzeichnungen durch eine Wellenlinie mit dem Azimingerüst verbunden.

Zur Interpretation des Reaktionsablaufs der Addition von Alkoxycarbonyl-nitrenen (91, R = Alkyl) an 1,2-Diazene (107) sind von den in den Schemata 47-49 festgehaltenen Befunden die folgenden von Bedeutung:

(1) Die Addition der Alkoxycarbonyl-nitrene (91) führt direkt zu 1-Alkoxycarbonyl-aziminen (148 bzw. 149) und nicht etwa zunächst zu 1-Alkoxycarbonyl-triaziridinen (151), welche sich zu den Aziminen 148 bzw. 149 isomerisieren könnten und das auch tatsächlich tun (vgl. Abschnitt 7.3.), jedoch nicht unter den Bedingungen der Additionsreaktion der Nitrene 91. Die Triaziridine 151 wären neben den Aziminen 148 bzw. 149 isolierbar, wenn sie bei der Addition der Nitrene 91 an 1,2-Diazene (107) entstünden (vgl. Abschnitt 7.3.).

(2) Die Addition der Nitrene 91 erfolgt bezüglich der relativen Lage der Substituenten an N(2), N(3) stereospezifisch unter Erhaltung der in den 1,2-Diazenen (107) vorgegebenen Konfiguration²²). Dies gilt zumindest für die Addition an ali-

phatische 1,2-Diazene (107, R = Alkyl) (s. Schemata 47 und 49). Für die Addition an aromatische 1,2-Diazene (107, R = Aryl) muss es offen bleiben, bei welchem Teilschritt der Reaktion thermodynamische Kontrolle zur ausschliesslichen Bildung der (2Z)-Azimine 148 (R = Aryl) (s. Schema 48) führt. Nicht auszuschliessen ist es jedenfalls, dass die mit diesen Diazenen notwendige chromatographische Abtrennung nicht-reagierter Ausgangsmaterialien³⁴⁾ zu nachträglichen Stereoisomerisierung zunächst kinetisch kontrolliert und stereospezifisch gebildeter stereoisomerer 1-Aethoxycarbonyl-2,3-diaryl-azimine ((2E)- bzw. (2Z)-148f sowie -148g) zu den thermodynamisch stabileren Aziminen ((2Z)-148f bzw. -148g) geführt hat.

(3) Mit allen von uns eingesetzten 1,2-Diazenen (107) reagieren die Alkoxycarbonyl-nitrene (91, R = Alkyl) in deutlich schlechteren Ausbeuten³⁵⁾ als das Phthalimido-nitren (90) (vgl. Schema 32 mit den Schemata 47-49).

(4) Nach den Aziminausbeuten³⁵⁾ zu schliessen, ist die Reaktivität der Alkoxycarbonyl-nitrene (91, R = Alkyl) - im Gegensatz zur Addition des Phthalimido-nitrens (90) an 1,2-Diazene (107) (vgl. Abschnitt 6.1.) - unabhängig von der Substitution (R = Alkyl oder Aryl) der 1,2-Diazene (107) und unabhängig von deren Konfiguration ((E) oder (Z)).

Diese Befunde erlauben die folgende Interpretation für die Addition von Alkoxycarbonyl-nitrenen (91, R = Alkyl) an 1,2-Diazene (107):

(1) Die Tatsache, dass bei der Addition direkt und stereospezifisch 1-Alkoxycarbonyl-azimine (148 bzw. 149) entstehen,

35) Die scheinbar unterschiedlichen Ausbeuten in den Reaktionen der Schemata 47-49 beruhen lediglich darauf, dass die aliphatischen 1,2-Diazene 107d und 107e in 10fachem Ueberschuss, die aromatischen 107f und 107g jedoch nur äquimolar eingesetzt wurden (vgl. Fussnote 34)).

bedeutet, dass der Angriff der Nitrene 91 in der Ebene der 1,2-Diazene (107) (Weg b) im Schema 13) und nicht senkrecht dazu erfolgt. Es handelt sich also wie bei der Addition des Phthalimido-nitrens (90) an 1,2-Diazene (107) um eine elektrophile Anlagerung der Nitrene an ein Extra-Elektronenpaar (s. auch unten, Punkt (4)).

(2) Die stereospezifische Addition der Nitrene 91 bedeutet weiterhin, dass diese in ihrem thermodynamisch instabilen Singulettzustand reagieren (vgl. [70] [101]). Auch andere Additionsreaktionen von Alkoxy-carbonyl-nitrenen (91), R = Alkyl) an Extra-Elektronenpaare sind als Singulettreaktionen interpretiert worden [144] [145].

(3) Ausschliessliche Singulettreaktion ist auch ein Grund dafür, dass die Ausbeuten der Additionsreaktionen von Alkoxy-carbonyl-nitrenen (91, R = Alkyl) an 1,2-Diazene (107) nur klein sind, denn die (intramolekulare) Konkurrenzreaktion dieser Nitrene (Singulett-Triplett-Uebergang, s. Abschnitt 5.1., ad (1)) ist eine relativ schnelle Reaktion [101]. Offensichtlich können die Alkoxy-carbonyl-nitrene (91, R = Alkyl) in ihrem Triplett-Grundzustand nicht mehr an 1,2-Diazene (107) addieren.

(4) Ein anderer Grund für die nur mässigen Aziminausbeuten mag darin bestehen, dass der Uebergangszustand einer elektrophilen Addition der Nitrene 91 an 1,2-Diazene (107) nicht mehr so stark wie bei der Analogreaktion des Phthalimido-nitrens (90) durch Wechselwirkung zwischen dem LUMO des Nitrens und dem Diazen-HOMO stabilisiert wird (vgl. Abschnitt 6.1.). Ueber die Lage des LUMO von Alkoxy-carbonyl-nitrenen (91, R = Alkyl) auf einer absoluten Energieskala gibt es keine Berechnungen³⁶⁾ oder gar Messwerte. Beim Hydroxycarbonyl-

36) Zur relativen Lage der Orbitale von Alkoxy-carbonyl-nitrenen (91, R = Alkyl) auf der Energieskala und zu deren Symmetrieeigenschaften siehe [146].

nitren (91, R = H), das als Modell für Alkoxycarbonyl-nitrene (91, R = Alkyl) gelten mag, plazierten nicht-empirische Berechnungen das LUMO bei 3,43 eV [147], also bei deutlich höherer Energie als die für das LUMO des Phthalimido-nitrens (90) berechnete (1,82 eV [119]).

Unter der Voraussetzung der Verlässlichkeit der Rechnungen am Hydroxycarbonyl-nitren (91, R = H) und der Uebertragbarkeit des Ergebnisses auf Alkoxycarbonyl-nitrene (91, R = Alkyl) ergibt sich also bei diesen Nitrenen ein relativ grosser Energieabstand zum HOMO der 1,2-Diazene (107)³⁷⁾ und damit eine relativ geringe stabilisierende LUMO/HOMO-Wechselwirkung im Uebergangszustand der Addition von Alkoxycarbonylnitrenen (91, R = Alkyl) an 1,2-Diazene (107) im Vergleich zur Addition des Phthalimido-nitrens (90) (s. Abschnitt 6.1.). Als Konsequenz dessen resultieren schlechtere Aziminausbeuten als bei der Addition des Phthalimido-nitrens (90), aber auch geringere Selektivität der Alkoxycarbonyl-nitrene (91, R = Alkyl) gegenüber unterschiedlich substituierten (Diaryl- bzw. Dialkyl-) 1,2-Diazenen (107).

Die im Vergleich zu den Additionen des Phthalimido-nitrens (90) nicht vorhandene Selektivität gegenüber stereoisomeren 1,2-Diazenen (107) (s. Schemata 47-49) ist mit einer HOMO/LUMO-Betrachtung nicht erklärbar. Ausschlaggebend dafür könnten der unterschiedliche sterische Anspruch der beiden Nitrentypen sein, wobei unterschiedliche Raumerfüllung der Nitrensubstituenten bei der Annäherung an ein 1,2-Diazin (107) in unterschiedlichem Ausmass von Belang sein dürfte, je nachdem in welcher Orientierung sich das Nitren in der Ebene der 1,2-Diazene einem von dessen Extra-Elektronenpaaren nähert. Dieser Aspekt ist in Figur 1 (s. Abschnitt 6.1.) bewusst offen geblieben, da ohne detaillierte theoretische Analyse der sekundären Wechselwirkungen zwischen dem Diazinmolekül und dem Substituenten des jeweiligen Nitrens im Uebergangszustand der

37) Für deren Lage auf der Energieskala siehe Abschnitt 6.1..

Nitrenaddition bzw. auf dem Weg zu deren Uebergangszustand dazu keine Annahmen gemacht werden können. Spekulationen über die Nitrenorientierung im Uebergangszustand ihrer Addition an 1,2-Diazene (107) allein auf der Basis des experimentellen Befundes einer unterschiedlichen differentiellen Reaktivität mit (E)- bzw. (Z)-1,2-Diazenen (107) beim Phthalimido- bzw. Alkoxy-carbonyl-nitrenen (90 bzw. 91) halten wir für verfrüht.

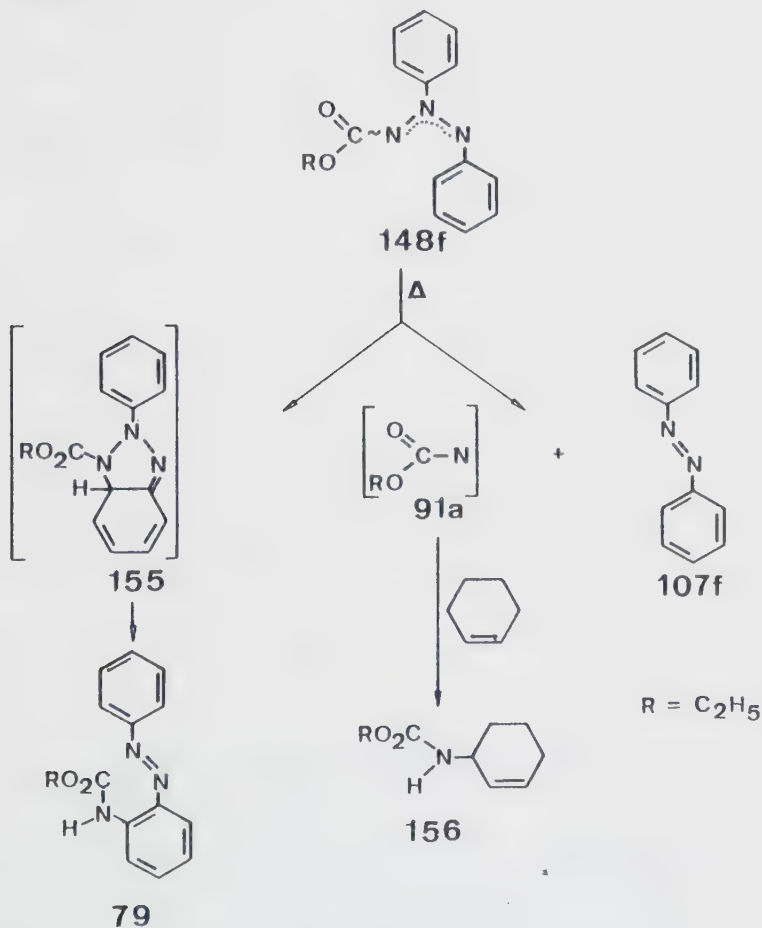
7.2. Thermolyse von 1-Aethoxycarbonyl-azimin (148)³³⁾

7.2.1. Thermolyse von 1-Aethoxycarbonyl-2,3-diphenyl-azimin (148f)

Das Azimin 148f war von Kerber [74] als Zwischenprodukt der Bildung von 1-[2-(Aethoxycarbonyl-amino)-phenyl]-2-phenyl-diazen (79, $R = C_2H_5$) bei der Thermolyse von Azidoameisensäureäthylester (76, $R = C_2H_5$) in Gegenwart von 1,2-Diphenyl-diazen (107f) postuliert worden (vgl. Schema 23). Es war daher von Interesse, wie sich das jetzt von uns isolierte Azimin 148f unter den Bedingungen der Kerber'schen Reaktion verhalten würde. Erhitzen von 148f in Toluol auf 110° ergab tatsächlich 22% des unsymmetrisch substituierten 1,2-Diazens 79 ($R = C_2H_5$) neben 48% 1,2-Diphenyl-diazen (107f) (s. Schema 50) [141]. Die Bildung von 107f legt die Vermutung nahe, dass das Azimin 148f bei der Thermolyse in einer Umkehr seiner Bildungsreaktion wieder in Aethoxycarbonyl-nitren (91a) und das 1,2-Diazen 107f gespalten wurde. Wenn dies so ist, dann könnte man sich für die Bildung des unsymmetrischen 1,2-Diazens 79 ($R = C_2H_5$) zwei Wege vorstellen: entweder könnte 79 ($R = C_2H_5$) das Produkt einer erneuten Rekombination des Nitrens 91a nun unter intermolekularen Insertion in die ortho-Position eines Phenylrings am Diazen 107f sein oder 79 ($R = C_2H_5$) könnte durch eine intramolekulare Umlagerung via 155 direkt aus dem Azimin 148f entstanden sein. Kerber [74] hatte den zweitgenannten Weg angenommen, da ausschliesslich das ortho-substituierte 1,2-Diphenyl-diazen 79 entstanden war,

nicht aber ein para-Isomeres, das bei einer Insertionsreaktion zwischen 91a und 107f ebenso plausibel wäre.

Schema 50:



Diese Interpretation der Bildung von 79 (R = C₂H₅) wie auch die Vermutung einer von der Bildung von 79 (R = C₂H₅) unabhängigen thermischen Spaltung des Azimins 148f in 1,2-Diphenyl-diazonen (107f) und Aethoxycarbonyl-nitren (91a) konnten wir dadurch stützen, dass Thermolyse von 148f in Toluol

unter Zusatz von Cyclohexen praktisch unveränderte Ausbeuten an 1,2-Diphenyl-diazen (107f) und unsymmetrisch substituiertem Diazen 79 ($R = C_2H_5$) und daneben zu 20% das bekannte [148], allylische Insertionsprodukt 156 des Nitrens 91a mit Cyclohexen ergab (s. Schema 50) [141]. Wäre 79 durch Insertion von 91a in 107f entstanden, hätte der Cyclohexenzusatz mindestens in dem Ausmass, wie das Olefin dem Reaktionsgemisch das Nitren 91a zu Bildung von 156 entzieht, die Ausbeute an 1,2-Diphenyl-diazen (107f) erhöhen und diejenige an unsymmetrisch substituiertem Diazen 79 mindern müssen.

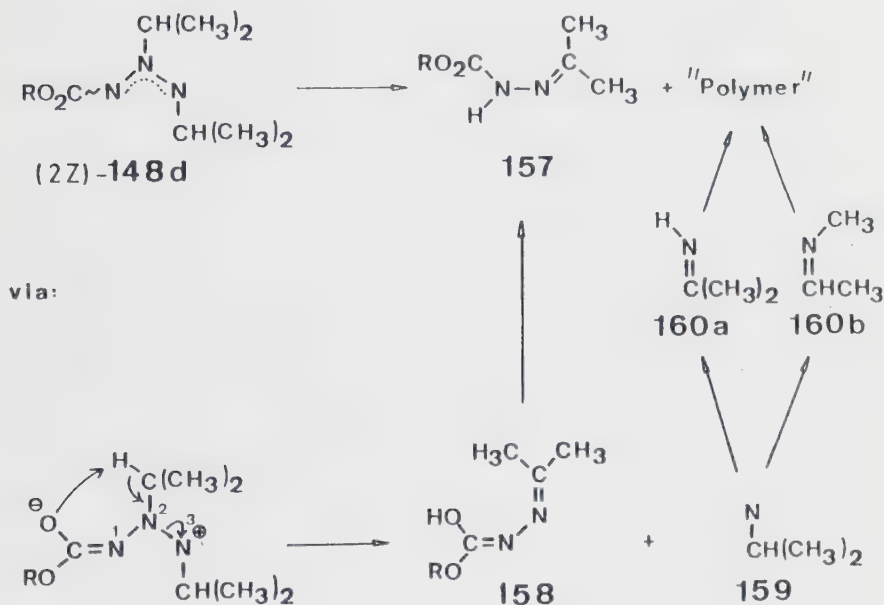
7.2.2. Thermolyse von 1-Aethoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimin (148d)

Die Thermolyse des aliphatischen 1-Aethoxycarbonyl-azimins 148d nimmt einen anderen Weg als die des aromatischen 148f (s. Abschnitt 7.2.1.), denn Erhitzen des (2Z)-Isomeren von 148d³⁸⁾ in Trichlormethan auf 65° ergab 83% 1-Aethoxycarbonyl-2-isopropyliden-diazan (157) neben nicht aufgeklärten, anscheinend polymeren Produkten (bei analytischer Dünnschichtchromatographie im Start verbleibendes Material) (s. Schema 51) [141]. Als Mechanismus der Bildung von 157 nehmen wir eine [1,5]-Wasserstoffverschiebung des α -Protons der Isopropylgruppe an N(2) des Azimins 148d auf das Carbonyl-Sauerstoffatom des Substituenten an N(1) an unter gleichzeitiger oder daran anschliessender Spaltung der N(2),N(3)-Bindung von 148d. Die Produkte dieser Spaltung wären einerseits das Azin 158, welches zum Diazan 157 tautomerisiert, und andererseits das Isopropyl-nitren (159). Von Alkyl-nitrenen weiss man [149], dass sie unter rascher [1,2]-Verschiebung von Wasserstoffatomen oder Alkylgruppen am α -Kohlenstoffatom zu Iminen (z.B. zu 160a oder 160b) isomerisieren, welche unter unseren Reaktionsbedingungen zum nicht-chromato-

- 38) Das Resultat der Thermolyse von (2Z)-148d gilt auch für (2E)-148d, da das (2E)-Isomere sich schon bei Raumtemperatur quantitativ in sein (2Z)-Isomeres stereoisomerisiert (s. Schema 47).

graphierbaren Material polymerisiert sein könnten.

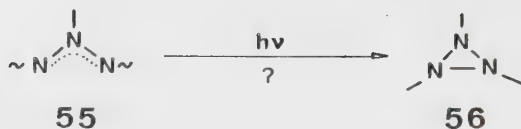
Schema 51:



7.3. Photolyse von 1-Alkoxycarbonyl-2,3-dialkyl-aziminen (148d, 148e bzw. 149)

Wie im Abschnitt 6.5. erwähnt, lassen sich verschiedene heterocyclische Dreiringe mit zwei (z.B. 136) oder sogar drei (z.B. 137) Heteroatomen photochemisch aus den entsprechenden 1,3-dipolaren offenkettigen Isomeren (d.h. 135 bzw. 116) synthetisieren. Photocyclisierung von offenkettigen Aziminen (55) wäre ein möglicher Weg zu Triaziridinen (56).

Schema 52:



Die Photolyse von 1-Phthalimido-aziminen (111) hatte nicht zu 1-Phthalimido-triaziridinen (113) geführt (s. Abschnitt 6.5.). Als Grund hierfür hatten wir die Anwesenheit des von der Aziminfunktion separaten Phthalimidochromophors in den Aziminen 111 angeführt. In den 1-Alkoxycarbonyl-aziminen (148 bzw. 149) ist die Alkoxycarbonylfunktion kein separates π -Elektronensystem und damit kein separater Chromophor. Dies folgt aus der ungewöhnlich niedrigen Frequenz ihrer Carbonylbande im IR.-Spektrum (s. Abschnitt 7.1.). Es bestand also Aussicht, dass die Photolyse von 1-Alkoxycarbonyl-aziminen (148 bzw. 149) anders als die von 1-Phthalimido-aziminen (111) verlaufen und vielleicht zu 1-Alkoxycarbonyl-triaziridinen (151) führen würde. Ehe die diesbezüglichen Experimente dargelegt werden, müssen noch zuvor die Literaturbefunde zu Triaziridinen (56) besprochen und damit unsere Interessen an diesem Polyazagerüst begründet werden.

7.3.1. Bisherige Kenntnisse von Triaziridinen (56)

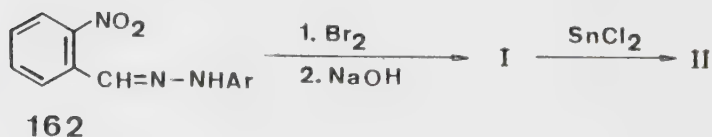
Triaziridine (56) sind die kleinstmöglichen Repräsentanten von cyclischen Polynitrenen, d.h. gesättigter, nur aus einfach substituierbaren Stickstoffatomen als Ringglieder aufgebauter Ringsysteme. Solche Ringsysteme sind ein noch gänzlich unerschlossenes Gebiet³⁹⁾. Lediglich die dreigliedrigen

39) Das einzige nur aus Stickstoffatomen aufgebaute Ringsystem, dessen Struktur als gesichert gelten kann [53], ist der doppelt ungesättigte 5-Ring 37 (s. Abschnitt 4.3.).

Als isolierte Produkte wurden Triaziridine (56) in verschiedenen Fällen formuliert. Dabei lassen sich solche unterscheiden, in denen spätere Arbeiten diesen Produkten Aziminstrukturen zuordneten, und solche, in denen die mitgeteilten Befunde nicht ausreichend sind, um eine Triaziridinstruktur als gesichert anzusehen.

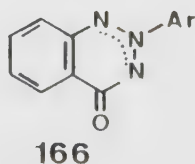
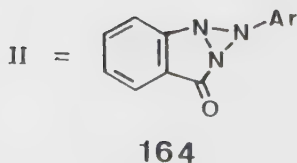
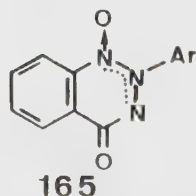
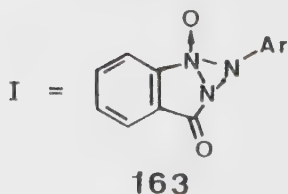
Vom ersten Typ sind die Verbindungen I und II, die durch aufeinanderfolgende Halogenierung und Basenbehandlung von o-Nitrobenzaldehydarylhydrazonen (162) bzw. noch daran anschließender Reduktion mit Zinn[II]chlorid entstehen. Chattaway [152] hatte diese Verbindungen in den zwanziger Jahren als die Triaziridine 163 bzw. 164 formuliert; nach Kerber [75] handelt es sich jedoch um die Produkte 165 bzw. 166, also um ein Azimin-oxid und um ein Azimin (s. Schema 54).

Schema 54:

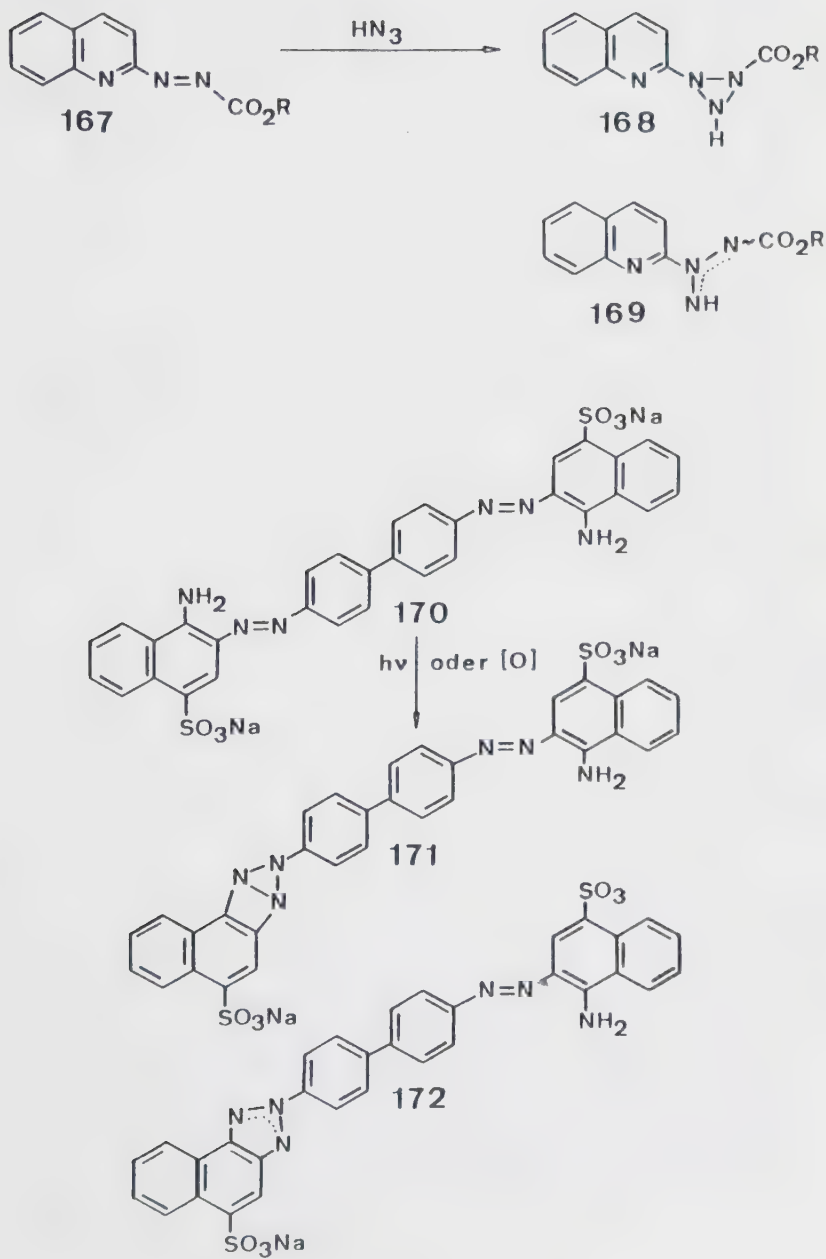


Chattaway [152]

Kerber [75]



Schema 55:



In anderen Fällen erlauben die spärlichen Angaben keine verlässliche Strukturzuordnung (s. Schema 55). Von einem Produkt der Behandlung des 1,2-Diazens 167 mit HN_3 , dem die Struktur 168 zugeordnet wurde, ist nur das Aussehen (gelbe Nadeln), der Schmelzpunkt ($163\text{--}164^\circ$ Zers.) und eine zutreffende N-Analyse angegeben [153]. Die für dieses Produkt wahrscheinlichere Struktur eines offenkettigen Azimins (169) wurde von den Autoren zwar als Zwischenprodukt formuliert, jedoch ohne weitere Argumentation dem isolierten Produkt vorenthalten.

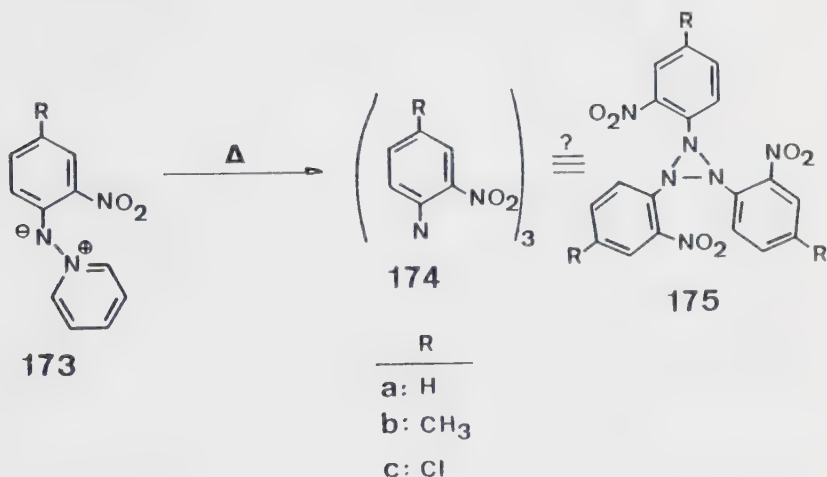
Eine Triaziridinkonstitution 171 ist für das Produkt der chemischen und der Photooxydation von Kongorot (170) formuliert [154] und seine Bildung mechanistisch rationalisiert worden [155]. Auch hier fehlen strukturbeweisende Befunde. Ringspannungsargumente machen die Struktur 171 äusserst unwahrscheinlich, während ein isomeres cyclisches Azimin vom Naphthotriazoltyp 172 weitaus naheliegender erscheint (vgl. Schema 18 für die analoge (oxydative) Bildung von Benzotriazolen 62).

Ein Silberkomplex des Triaziridins (N_3H_3) in Zeolith A mit N,N-Einfachbindungslängen von $1,49 \text{ \AA}$ ist röntgenographisch beobachtet worden und ein daraus freigesetztes N_3H_3 massenspektrometrisch, d.h. nur kompositionell, charakterisiert worden [23]. Ueber die Konstitution des freien N_3H_3 ist damit nichts aussagbar.

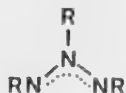
Nur ein Fall von angeblichen Triaziridinen (56) verdient genauere Beachtung, da hier verhältnismässig umfangreiche spektroskopische und chemische Daten publiziert sind [156]. Es handelt sich um Produkte der Thermolyse (2 Std. bei $140\text{--}160^\circ$) von Pyridin-2-nitro-aniliden (173), bei der neben Pyridin "Trimere" des 2-Nitrophenyl-nitrens (174) isoliert wurden (Komposition durch MS., osmometrische Molekulargewichtsbestimmung und Elementaranalyse gesichert). Diesen Produkten wurde die Konstitution von 1,2,3-Tris(2-nitrophenyl)-triaziridinen (175) zugeordnet (s. Schema 56), und zwar auf-

grund ihrer spektroskopischen und chemischen Eigenschaften.

Schema 56:



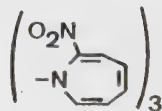
Die Spektraleigenschaften bieten jedoch keineswegs einen zwingenden Beweis für die postulierte Triaziridin-Konstitution **175**. So verweist das IR.-Spektrum von **174a** durch Banden bei 1600w , 1580w und 740m (s. [157]) bzw. 1520s und 1350s (s. [158] [159]) cm^{-1} lediglich auf eine ortho-disubstituierte Benzol-Partialstruktur mit mindestens einem Nitrosubstituenten. Dieser Substituent tritt auch in den Massenspektren von **174a-c** durch Pike bei $M - 0$, $M - \text{NO}$ und $M - \text{NO}_2$ zutage (vgl. [160]). Das UV.-Spektrum von **174a** mit Maxima bei 317 und 242 nm ($\epsilon = 11000$ bzw. 26300) vermag lediglich mit einiger Wahrscheinlichkeit strukturelle Alternativen wie ein Azimin (**55**) oder ein Triazen (**14**), wobei jeweils $R = 2\text{-Nitrophenyl}$ wäre, bzw. ein Azepin-Trimeres **176** auszuschliessen.



55



14



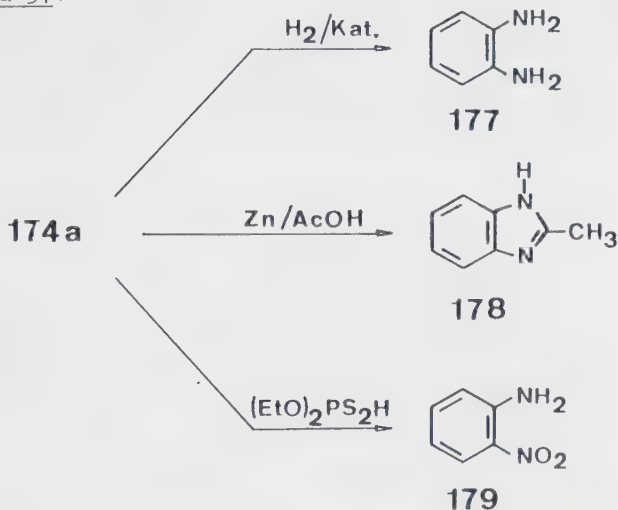
176

Während vom $^1\text{H-NMR}$.-Spektrum von 174a lediglich zwei Multiplette aromatischer Protonen um 8,1 und 7,6 ppm im Verhältnis 1:3 reportiert werden, fallen im $^1\text{H-NMR}$.-Spektrum von 174b neben den aromatischen Protonensignalen zwei CH_3 -Singulets im Verhältnis 2:1 auf. Dieser Befund wird als kräftigste Stütze für die Struktur 175 angeführt, offensichtlich unter der - nicht expliziten - Annahme, dass zwei der 2-Nitrophenylsubstituenten zueinander trans stehen, wobei der dritte dann cis zu einem der beiden anderen angeordnet wäre. Damit würden zwei nicht-äquivalente Sorten von CH_3 -Gruppen im Verhältnis 2:1 resultieren, wenn die drei Ring(N)-Arylbindingen frei drehbar sind, die Ring-Stickstoffatome pyramidal konfiguriert sowie - auf der $^1\text{H-NMR}$.-Zeitskala - konfigurationell starr sind - eine Reihe von Voraussetzungen, die durch keine unabhängigen Befunde gestützt werden.

Die chemischen Befunde weisen die Produkte 174 als für die Triaziridin-Formulierung 175 erstaunlich inert aus (Bildung unter recht energischen Bedingungen, thermische Stabilität bis mindestens zum Schmelzpunkt, keine Reaktionen beim Erhitzen mit Methyljodid, Acetylchlorid, conc. HCl oder Natriumäthylat in Äthanol). Lediglich reduktive Bedingungen ergaben aus 174a o-Phenylendiamin (177) (81% bei katalytischer Hydrierung [156]) bzw. 2-Methylimidazol (178) (91% mit Zink in Eisessig [156]) bzw. 2-Nitroanilin (179) (40% mit 0,0-Diäthyl-dithiophosphorsäure [161]) (s. Schema 57). Diese Befunde beweisen nichts weiter als das Vorliegen einer Partialstruktur mit einer an eine Stickstoff-

funktion gebundenen 2-Nitrophenylgruppe.

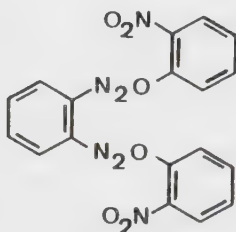
Schema 57:



Wiederholung der Synthese von **174a** ergab ein nach dem Schmelzpunkt und dem UV.-Spektrum mit dem in [156] erwähnten Produkt identisches Präparat [162], dessen ^1H -NMR.-Spektrum in $\text{DMSO}-d_6$ und in CDCl_3 bei 360 MHz nach einer Reihe von Entkopplungsexperimenten eindeutig das Vorliegen von zwei verschiedenen Typen von ortho-disubstituierten Benzolringen im Verhältnis 1:2 zeigt, von denen der nur einmal vorkommende symmetrisch substituiert sein muss, denn er liefert ein $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spektrum ($\delta = 8,14$ und $7,76$ ppm)⁴⁰⁾ mit $J_{\text{AB}} = J_{\text{A}'\text{B}'} = 8$ Hz und $J_{\text{AB}'} = J_{\text{A}'\text{B}} = 1,5$ Hz. Der zweimal vorkommende Typ von Benzolringen trägt vier nicht-äquivalente Protonen mit^a Signalen bei $\delta = 8,10/\text{dxd}$, $J = 8$ und $1,5$; $7,69/\text{dxdxd}$, $J = 8$ und 8 und $1,5$; $7,48/\text{dxdxd}$, $J = 8$ und 8 und $1,5$ sowie $7,42/\text{dxd}$, $J = 8$ und $1,5$ Hz; ppm⁴⁰⁾. Eine mit diesem ^1H -NMR.-Befund und mit

40) Die chemischen Verschiebungen sind die des ^1H -NMR.-Spektrums in CDCl_3 . Der Spektrentyp ist in $\text{DMSO}-d_6$ mit etwas anderen chemischen Verschiebungen derselbe.

sämtlichen reportierten sonstigen Spektraldaten und chemischen Eigenschaften [156] [161] übereinstimmende Struktur ist die einer Bisazoxyverbindung 180 mit noch unbestimmter, aber in beiden Azoxyfunktionen gleichartiger Lage der Sauerstoffatome. Arbeiten zur weiteren Struktursicherung sind noch im Gang [162]. Jedenfalls wird die Triaziridinkonstitution 175 durch die 360 MHz-¹H-NMR.-Spektren ausgeschlossen.



180

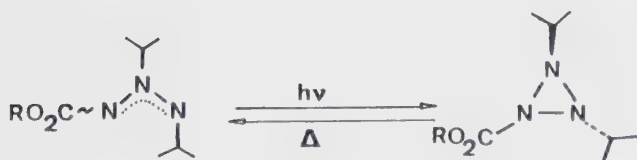
Da somit bisher keine freien Triaziridine (56) bekannt waren, war ein Syntheseversuch durch Photolyse von 1-Alkoxycarbonylaziminen (148 bzw. 149) von hohem Interesse und die Sicherung der Strukturen der dabei entstehenden Triaziridine 151 von besonderer Bedeutung (s. Abschnitt 7.3.2.).

7.3.2. 1-Alkoxycarbonyl-triaziridine (151) durch Photocyclisierung von 1-Alkoxycarbonyl-aziminen (148 bzw. 149)²¹⁾

Da die Photocyclisierung von Nitronen (135) [134] oder von 1,2-Diazen-oxiden (116) [135] nur bei N-alkylsubstituierten Beispielen zu isolierbaren Dreiringprodukten führt [134] [163], nämlich zu Oxaziridinen (136) bzw. zu Oxadiaziridinen (137) (s. Schema 44, R = Alkyl), haben wir die 2,3-dialkylsubstituierten 1-Alkoxycarbonyl-azimine (2Z)-148d, (2Z)-149 sowie 148e in Diäthyläther mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe durch Quarzglas bestrahlt und erhielten jeweils ein

neues Isomeres 151a, 151b bzw. 151c (C,H,N-Analyse; FI.-MS.⁴¹⁾), das chromatographisch und durch Kurzwegdestillation isoliert werden konnte, in den im Schema 58 angegebenen Ausbeuten [140] [142].

Schema 58:

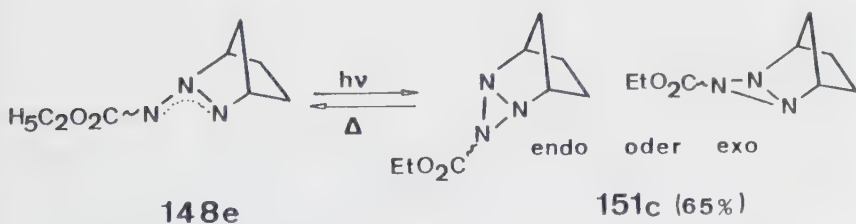


R = C₂H₅ : (2Z)-148d

R = C₂H₅ : 151a (20%)

R = CH₃ : (2Z)-149

R = CH₃ : 151b (20%)



Alle drei Photoprodukte 151a-c isomerisieren sich bei RT. langsam in das ursprüngliche Azimin zurück, d.h. 151a in (2Z)-148d, 151b in (2Z)-149 und 151c in 148e, wobei die

41) Herrn Dr. Wehrli von der Sandoz AG, Basel, sei an dieser Stelle herzlich für die Aufnahme dieser Spektren gedankt.

Halbwertszeit im letztgenannten Fall etwa 3,5 Tage bei Raumtemperatur in CDCl_3 -Lösung beträgt [140] [142]. Damit verhalten sich die Photoisomeren 151a-c der 1-Alkoxycarbonyl-2,3-dialkyl-azimine (148d, 149 bzw. 148e) ganz analog den Dialkyl-oxadiaziridinen (137, $\text{R} = \text{Alkyl}$) [135]. Deswegen und wegen ihrer spektroskopischen Eigenschaften (s. Tab. 9) ordnen wir den Photoprodukten die Konstitution von 1-Alkylcarbonyl-2,3-dialkyl-triaziridinen (151, $\text{R} = \text{Alkyl}$) zu. Dabei haben die Isopropylgruppen in dem aus (2Z)-148d bzw. aus (2Z)-149 erhaltenen Triaziridinen 151a bzw. 151b trans-Anordnung (Begründung s. unten) und die Alkylsubstitution an N(2),N(3) in dem aus 148e erhaltenen 151c wegen der Bicycloanellierung cis-Anordnung. Vorerst nicht entscheidbar ist es, ob die Anellierung exo oder endo erfolgt ist.

Für die Triaziridin-Konstitution 151 der Photoprodukte und für die im Schema 58 jeweils angegebene Konfiguration an den beiden alkylsubstituierten Stickstoffatomen N(2),N(3) sprechen die folgenden spektroskopischen Befunde:

(1) Die IR.- und UV.-Spektren (s. Tab. 9) sind bei allen Produkten 151a-c einander so ähnlich, dass alle die gleiche Funktionalität besitzen müssen.

(2) Die ^1H -NMR.-Spektren (s. Tab. 9) zeigen, dass die Isomerisierung nur das Heteroatomgerüst der Azimine 148 bzw. 149 betroffen hat, denn alle Kohlenstoffatome besitzen nach der Multiplizität der Protonensignale in den Photoprodukten 151 die gleiche Substitution mit Wasserstoffatomen wie in den Aziminen 148 bzw. 149. Damit kommen für die Konstitution der Photoprodukte wieder nur die gleichen Möglichkeiten in Betracht, die wir schon im Abschnitt 7.1. für die Azimine 148 bzw. 149 in Erwägung gezogen hatten, nämlich die Konstitution von 2-Alkoxycarbonyl-aziminen (150), von 1-Alkoxycarbonyl-triaziridinen (151), von Oxatriazolinen (152) sowie von 1-Alkoxycarbonyl- bzw. 2-Alkoxycarbonyl-triazenen (153 bzw. 154).

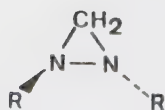
(3) Die geringe Extinktion der UV.-Maxima (s. Tab. 9) schliesst die ungesättigten Konstitutionen 150, 153 und 154 aus.

(4) Die Hochfeldlage beider Methinprotonen in den ^1H -NMR.-Spektren von 151a-c (s. Tab. 9) im Vergleich zur chemischen Verschiebung dieser Protonen in den Aziminen 148d, 148e bzw. 149 ist nicht verträglich mit einer Azimin-Konstitution 150 und auch nicht mit der Triazen-Konstitution 154.

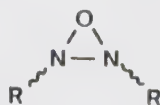
(5) Die Entscheidung zwischen den verbleibenden Konstitutionen 151 und 152 kann aufgrund der Multiplizität der O-Methylenprotonensignale in den ^1H -NMR.-Spektren der äthoxysubstituierten Produkte 151a und 151c getroffen werden (s. Tab.9). Beim tricyclischen 151c erscheinen diese Protonen als A_2 -Teil eines A_2X_3 -Systems. Sie sind also enantiotop. Beim diisopropylsubstituierten 151a sind diese Protonen AB-Teil eines ABX_3 -Systems. Sie sind also diastereotop. Diastereotopie setzt die Anwesenheit eines Chiralitätselements im Molekül voraus. Dies ist in 1-Alkoxycarbonyl-2,3-dialkyl-triaziridinen (151, R = Alkyl) mit zwei gleichen Alkylgruppen nur bei deren trans-Anordnung der Fall. Daher sind die Methylenprotonen der Äthoxygruppe beim wegen Bicycloanellierung cis-dialkylfixierten Photoprodukt 151c nicht-diastereotop, während sie beim diisopropylsubstituierten 151a diastereotop sind, wo wir wegen eben dieses Befundes ihre trans-Anordnung postulieren müssen. Mit der Oxatriazolin-Konstitution (152) wären für beide Verbindungen 151a und 151c diastereotope Methylengruppen vorhanden, unabhängig von der relativen Konfiguration der beiden Alkylgruppen an N(2) und N(3) - immer unter der Voraussetzung von Pyramidalität der betreffenden Stickstoffatome und ihrer - auf der ^1H -NMR.-Zeitskala - konfigurationellen Starrheit. Diese Voraussetzungen dürften für alkylsubstituierte Stickstoffatome in Triaziridinen (56) erfüllt sein: Nicht-Pyramidalität seiner Stickstoffatome würde nämlich ein planares Ringsystem aus 3 Zentren mit 6 p-Elektronen bedeuten, die über ein bindendes,

ein nicht-bindendes und ein anti-bindendes MO zu verteilen wären, was zu konjugativer Destabilisierung [164] führen müsste (vgl. die analoge Situation bei der MO-Konstruktion eines hypothetischen He_2 -Moleküls aus zwei He-Atomen und bei der Wechselwirkung von zwei benachbarten Atomen mit Extra-Elektronenpaaren; zur ausführlichen Diskussion s. [165] und die dort zitierte Literatur). Relativ ausgeprägte konfigurationsrationelle Starrheit von pyramidalen alkylsubstituierten Stickstoffatomen in Triaziridinen (56) ist zu erwarten, da schon Aziridine eine relativ hohe Inversionsbarriere ihres Stickstoffatoms aufweisen, welche durch dazu benachbarte Heteroatome im oder am Ring weiter erhöht wird [31] [32].

(6) Ein weiterer ^1H -NMR.-Befund bestätigt die Triaziridin-Konstitution 151 für die Photoisomeren der Azimine 148 bzw. 149: Die für an Stickstoffatome gebundene Alkylgruppen extreme Hochfeldlage der Methinprotonen der Isopropylgruppen in 151a und 151b (s. Tab. 9) ist ganz analog den entsprechenden Befunden bei N,N'-diisopropylsubstituierten Diaziridinen, nämlich beim trans-2,3-Diisopropyl-diaziridin (181, $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$) [166] und beim 2,3-Diisopropyl-oxadiaziridin (137, $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$) [125] unbestimmter Konfiguration (s. Figur 2).



181



137

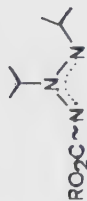
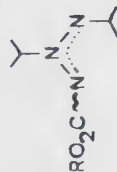


$\delta = 1,57 \text{ ppm}$ [166]

$\delta = 2,15 \text{ ppm}$ [125]

Figur 2. Chemische Verschiebungen der Methinprotonen im ^1H -NMR.-Spektrum von trans-2,3-Diisopropyl-diaziridin (181, $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$) [166] und von 2,3-Diisopropyl-oxadiaziridin (137, $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$) [125].

Tabelle 9. Spektraldaten von 1-Alkoxycarbonyl-azirinen (148 bzw. 149 sowie von 1-Alkoxycarbonyl-triazirinen (151))

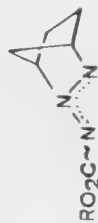


	R = C ₂ H ₅	R = CH ₃	R = C ₂ H ₅	R = CH ₃
	(2E)-148d	(2Z)-149	(2E)-148d	(2E)-149
UV. a)	284/6400 ^{b)} 285/7300 ^{c)}	284/7500 ^{c)}	289/7500 ^{b)}	288/7600 ^{c)}
IR. d)	1673	1678	1677	1687
¹ H-NMR. e)	[60 MHz]	[60 MHz]	[90 MHz]	[90 MHz]
bei RT.	3,52/sept. J = 6, 1 H ^{f)}	3,58/sept. J = 6, 1 H ^{f)}	4,87/sept. J = 6, 1 H ^{f)}	4,33/sept. J = 6, 1 H ^{f)}
in CDCl ₃	4,30/sept. J = 6, 1 H ^{f)}	4,42/sept. J = 6, 1 H ^{f)}	4,10/sept. J = 6, 1 H ^{f)}	4,07/sept. J = 6, 1 H ^{f)}
	4,12/q, J = 7, 2 H ^{h)}	3,68/s, 3 H ⁱ⁾	4,20/q, J = 7, 2 H ^{h)}	3,73/s, 3 H ⁱ⁾
	1,45/d, J = 6, 6 H ^{j)}	1,45/d, J = 6, 6 H ^{j)}	1,56/d, J = 6, 6 H ^{j)}	1,55/d, J = 6, 6 H ^{j)}
	1,31/t, J = 7, 3 H ^{l)}		1,5-1,1/m, 3 H ^{l)}	
	1,21/d, J = 6, 6 H ^{j)}	1,21/d, J = 6, 6 H ^{j)}	1,36/d, J = 6, 6 H ^{j)}	1,35/d, J = 6, 6 H ^{j)}

a) nm/ε; b) in C₂H₅OH; c) in Cyclohexan; d) Film; cm⁻¹; e) δ in ppm/Multiplizität, J in Hz;
f) Isopropyl-Methin-H; g) O-CH₂; h) O-CH₃; i) O-CH₂; j) Isopropyl-Methyl-H; l) O-C-CH₃.

Forts.

Tabelle 9. Spektraldaten von 1-Alkoxycarbonyl-azirinen (148 bzw. 149) sowie von 1-Alkoxy-carbonyl-triazirinen (151)



148e

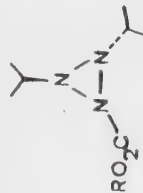
UV. a) 283/11300^{b)}

IR. d) 1670 & 1690

¹H-NMR. e) [90 MHz]

bei RT. 5,20/br. s, 1 H^{g)}

in CDCl₃ 4,90/br. s, 1 H^{g)}



151a



151b

283/300^{c)}

1750

[90 MHz]

2,12/sept. J = 6, 2 H^{f)}

2,09/sept. J = 6, 2 H^{f)}

3,83/s, 3 Hⁱ⁾

4,24/dxq, J = 11 & 7, 1 H^{h)}

4,30/dxq, J = 11 & 7, 1 H^{h)}

1,5-1,1/m, 15 H^{j)}

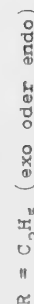
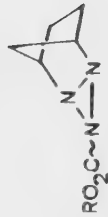
1,23/d, J = 6, 6 H^{j)}

1,17/d, J = 6, 6 H^{j)}

1,9-1,45/m, 5 H^{k)}

1,30/t, J = 7, 3 H^{l)}

0,80/d, J = 11, 1 H^{m)}



151c

283/130^{b)}

1758

[90 MHz]

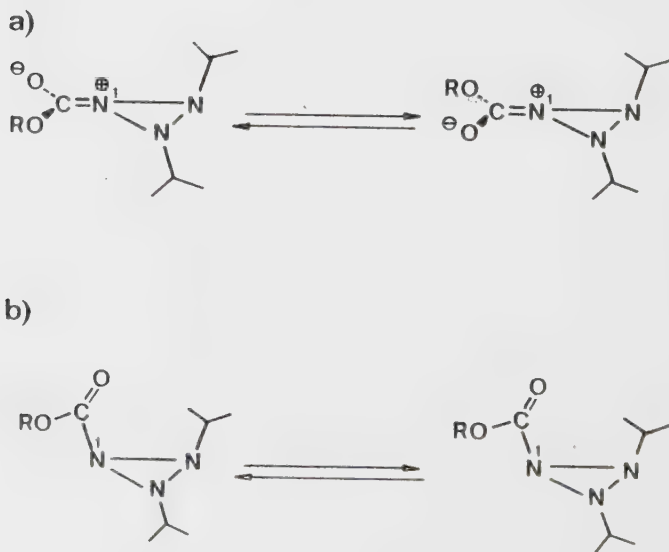
3,94/br. s, 2 H^{g)}

a) nm/ε ; b) in C₂H₅OH; c) in Cyclohexan; d) Film: cm⁻¹; e) δ in ppm/Multiplizität, J in Hz;
f) Isopropyl-Methin-H; g) Brückenkopf-Methin-H; h) O-CH₂; i) O-CH₂; j) Isopropyl-Methyl-H;
k) CH₂-CH₂; l) O-C-CH₃; m) Brücken-H.

An den bei Raumtemperatur aufgenommenen ^1H -NMR.-Spektren der 2,3-Diisopropyl-triaziridine 151a und 151b (s. Tab. 9) fällt auf, dass die Methinprotonen beider Isopropylgruppen als nur ein Septett erscheinen. Dies ist auch in anderen Lösungsmitteln der Fall [142]. Auch die Methylsignale der Isopropylgruppen erscheinen bei 151b als nur zwei Dublette von je 6 Protonen, was auf die Diastereotopie der geminalen Methylgruppen an jeder Isopropylgruppe aufgrund der Chiralität des trans-2,3-Diisopropyl-triaziridin-Gerüsts zurückzuführen ist. Die beiden Isopropylgruppen erscheinen also als äquivalent. Bei trans-Lage der Isopropylgruppen an N(2), N(3) von 151a und 151b ist Äquivalenz dieser Substituenten nur möglich, wenn die Konfiguration an N(1) nicht starr ist und einen - auf der ^1H -NMR.-Zeitskala - raschen Austausch der beiden Isopropylgruppen bewirkt. In der Tat ändern sich die Signale der beiden Isopropylgruppen von 151a und 151b in den ^1H -NMR.-Spektren bei -40° (200 MHz, CD_2Cl_2) in der beim Einfrieren einer konfigurationellen Dynamik an N(1) zu erwartenden Weise, indem nämlich das Methinprotonen-Septett des Raumtemperaturspektrums in zwei ineinander geschachtelte Septetts (151a: $\delta = 2,02$ ($J = 6,3$ Hz) und $2,00$ ($J = 6,6$ Hz) ppm; 151b: $2,00$ ($J = 6,4$ Hz) und $1,99$ ($J = 6,1$ Hz) ppm) aufspaltet und die paarweise diastereotopen Methylgruppen bei 151b zu vier Dubletts führen ($\delta = 1,26$ ($J = 6,1$ Hz), $1,23$ ($J = 6,1$ Hz), $1,15$ ($J = 6,4$ Hz) und $1,14$ ($J = 6,4$ Hz) ppm). Im Tieftemperatur- ^1H -NMR.-Spektrum von 151a sind die vier Methyl dubletts der Isopropylgruppen zum Teil durch das Methylsignal der Äthylgruppe überlagert; doch auch hier ist eine im Vergleich zum Raumtemperaturspektrum deutliche Signalaufspaltung zwischen $\delta = 1,5$ und $1,0$ ppm zu erkennen. Aus der bei etwa 0° im 200 MHz ^1H -NMR.-Spektrum von 151b auftretenden Koaleszenz der Methinprotonensignale und deren Abstand von $2,6 \pm 0,5$ Hz bei -40° folgt für die Freie Aktivierungsenergie des dynamischen Prozesses an N(1) $\Delta G^\circ_{273} = 15,0 \pm 1,0$ Kcal/Mol⁴²⁾.

42) Berechnet nach $\Delta G^\circ_{T_c} = 4,57 T_c (9,97 + \log T_c / \delta\nu)$ [cal/Mol] [167].

Für die konfigurationelle Dynamik an N(1) in den Triaziridinen 151a und 151b kommen zwei Mechanismen in Betracht: Entweder ist N(1) durch Konjugation seines Extra-Elektronenpaares mit dem Carbonylsubstituenten planar (oder weitgehend planarisiert), und die Dynamik besteht in Rotation um die N(1),C-Bindung, wobei sich die beiden Isopropylgruppen in syn- bzw. anti-Lage zur Carbonylgruppe bei eingefrorener Rotation unterscheiden würden (s. Figur 3a) oder N(1) ist wegen seiner Einspannung in einen Dreiring und wegen seiner Nachbarschaft zu zwei weiteren Stickstoffatomen pyramidal, und die Dynamik besteht in Inversion von N(1), wobei sich die beiden Isopropylgruppen in cis- bzw. trans-Lage zum Alkoxy-carbonylsubstituenten bei eingefrorener Inversion unterscheiden würden (s. Figur 3b).

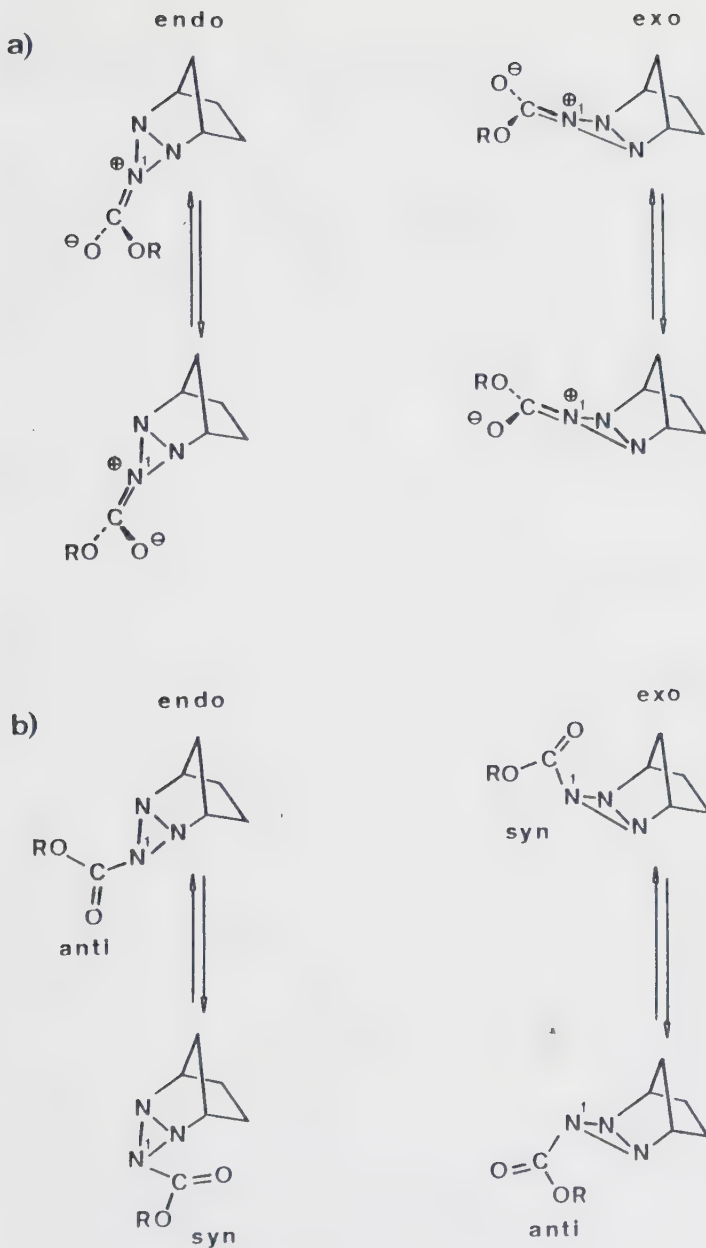


Figur 3: Dynamische Prozesse an N(1) von 1-Alkoxy-carbonyl-trans-2,3-diisopropyl-triaziridinen (151a bzw. 151b): a) Rotation um die N(1),C-Bindung; b) Inversion von N(1).

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Mechanismen ist schwierig. Möglicherweise liegt hier ein gemischter Mechanismus mit Durchschwinginversions- und Rotationsbeiträgen vor (vgl. [33] und Abschnitt 3.4.), denn eine grobe Abschätzung der für jeden der beiden Extremmechanismen zu erwartenden Energiebarrieren liefert jeweils einen Wert von etwa 15 Kcal/Mol, d.h. in der von uns für die Dynamik in 151b gefundenen Größenordnung. Für die Abschätzung der Rotationsbarriere dient der beim Aethyl-N,N-dimethylcarbammat bestimmte Wert von $\Delta G_{270}^* = 16$ Kcal/Mol [168] als Referenz, und für die Inversionsbarriere gehen wir von dem für 1-Methoxycarbonyl-aziridin erhaltenen Wert von $\Delta G_{135}^* = 7,6$ Kcal/Mol [169] aus, der um 4-6 Kcal/Mol bei einem 1-Alkoxycarbonyl-triaziridin zu erhöhen wäre, wenn der beim Vergleich von Aziridinen mit Diaziridinen oder 1-Amino-aziridinen oder von Azetidinen mit 1,2-Diazetidinen festgestellte Anstieg der Inversionsbarriere um 2-3 Kcal/Mol bei Substitution eines invertierten N-Atoms durch mehr als nur ein Stickstoffatom monoton weitergeht und somit für ein von zwei Stickstoffatomen benachbartes N(1) in den Triaziridinen doppelt so gross wäre.

Allerdings deutet die, für eine Urethanfunktion bei ungewöhnlich hohen Frequenzen auftretende, IR.-Bande der Triaziridine 151a-c (s. Tab. 9) (Normalbereich: $1740-1700\text{ cm}^{-1}$ [143]) daraufhin, dass die Konjugation der Carbonylgruppe mit N(1) nur schwach ausgeprägt ist, so dass stark gehinderte Rotation um die N(1),C-Bindung mit geringerer Wahrscheinlichkeit die Ursache für das Einfrieren der konfigurationellen Dynamik an N(1) bei 0° ist als dessen Inversion.

In die gleiche Richtung weisen die Befunde aus den bei -40° bis $+40^{\circ}$ aufgenommenen ^1H -NMR.-Spektren des cis-Dialkyl-triaziridins 151c, welche in diesem Temperaturbereich keine Änderungen zeigen. Behinderte $\text{N}(1), \text{C}$ -Rotation sollte die beiden α -Protonen an den Brückenköpfen des bicyclischen Teilgerüsts nicht-äquivalent machen. Dies ist auch bei -40° nicht der Fall. Inversion von $\text{N}(1)$ führt bei 151c jedoch - im Gegensatz zur Situation bei 151a und 151b - diastereomere Moleküle ineinander über, und zwar unabhängig von exo- oder endo-Anellierung (s. Figur 4). Die Konstanz der ^1H -NMR.-Spektren von 151c zwischen -40° und $+40^{\circ}$ kann bedeuten, dass der Inversionsprozess über den ganzen Temperaturbereich schneller ist als die ^1H -NMR.-Zeitskala, so dass immer nur das dynamische Mittel der zueinander diastereomeren Invertomeren beobachtet wird. Dies erscheint in Anbetracht der bei 151a und 151b bei 0° beobachteten Koaleszenz wenig wahrscheinlich. Die Temperaturabhängigkeit (im untersuchten Temperaturbereich) der ^1H -NMR.-Spektren von 151c kann aber auch bedeuten, dass bei Raumtemperatur zwar ein relativ rascher Inversionsprozess stattfindet, dessen Gleichgewichtskonstante aber so überwiegend eines der beiden diastereomeren Invertomeren populierte, dass nur dieses sowohl bei rascher als auch bei langsamer Inversion (tiefe Temperatur) ^1H -NMR.-spektroskopisch beobachtet wird. Wir neigen zur letztgenannten Interpretation (s. Figur 4b), ohne dass wir aufgrund der Eigenschaften von 151c eine Entscheidung über das thermodynamisch bevorzugte Invertomer (anti- oder syn-endo bzw. anti- oder syn-exo) treffen können.



Figur 4: Dynamische Prozesse an N(1) von 151c: a) Rotation um die N(1),C-Bindung; b) Inversion von N(1)

8. Addition von Phthalimido-nitren (90) an aromatische und aliphatische Nitrosoverbindungen

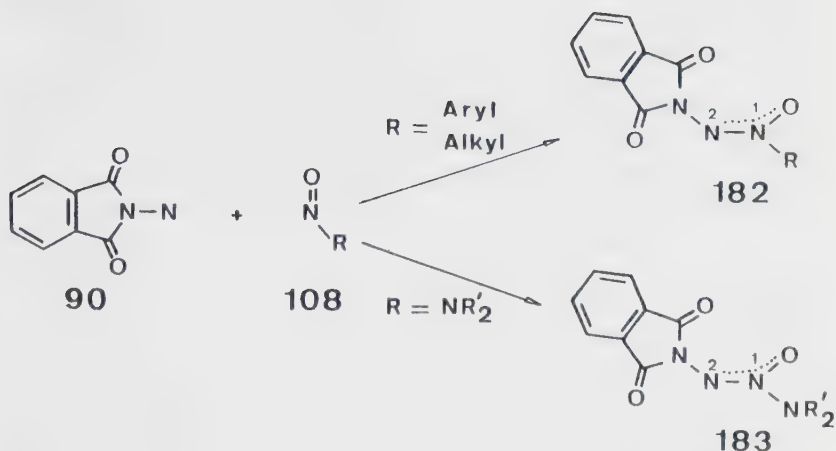
Nachdem sich das Phthalimido-nitren (90) so erfolgreich zum Aufbau eines neuartigen Typs von Polyazaverbindungen, den 1-Phthalimido-aziminen (111), durch Addition des Nitrens an die N,N-Doppelbindung von 1,2-Diazenen (107) bewährt hatte (s. Kapitel 6), lag es nahe, die Addition des gleichen Nitrens an N,O-Doppelbindungen zu untersuchen. Diesem Vorhaben lag ein mehrfaches Interesse zugrunde (vgl. auch Abschnitt 5.2.):

- (1) Die Reaktion von Nitrenen mit Nitrosoverbindungen (108) ist bisher nur wenig bearbeitet worden (s. Abschnitt 4.6.3.);
- (2) Imido-nitrene (93) wurden noch gar nicht hinsichtlich ihrer Addierbarkeit an Nitrosfunktionen untersucht;
- (3) In allen bisherigen Nitrenadditionen an Nitrosfunktionen wurden immer nur C-Nitrosoverbindungen (108, R = Aryl oder tert. Alkyl) eingesetzt.

Wir haben daher versucht, das Phthalimido-nitren (90) an aromatische und aliphatische C-Nitrosoverbindungen (108, R = Aryl bzw. Alkyl) sowie an Nitrosamine (108, R = NR'₂) und an Nitrite (108, R = OR') zu addieren und erhielten dabei in allen Fällen (ausser mit Nitriten) neuartige, nämlich 2-imidosubstituierte Diazen-1-oxide (110, R = Phthalimido; R' = R in 108), und zwar mit C-Nitrosoverbindungen (108, R = Aryl oder Alkyl) (Z)-1-Aryl- bzw. (Z)-1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxide (182) und mit Nitrosaminen (108, R = NR'₂) (Z)-1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxide (183) (s. Schema 59).

Die Bildung und Eigenschaften der 1-Aryl- und 1-Alkyl-diazen-1-oxide 182 werden im vorliegenden Kapitel 8, die der 1-Amino-diazen-1-oxide 183 im Kapitel 10 besprochen.

Schema 59:



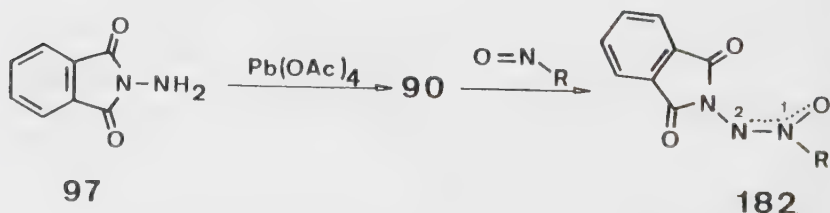
8.1. (Z)-1-Aryl- und (Z)-1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxide (182) durch Addition von Phthalimido-nitren (90) an aromatische bzw. aliphatische Nitrosoverbindungen (108, $\text{R} = \text{Aryl}$ bzw. Alkyl)⁴³⁾

Die Oxydation von N-Aminophthalimid (97) mit Bleitetraacetat ist die energetisch mildeste und präparativ einfachste Methode zur in-situ-Erzeugung des Phthalimido-nitrens (90) (s. Schema 27). Wir benutzten daher auch hier diese Methode zur Erzeugung von 90 in Gegenwart äquimolarer Mengen einer Anzahl aromatischer und aliphatischer Nitrosoverbindungen (108, $\text{R} = \text{Aryl}$ oder Alkyl) (s. Schema 60).⁴⁴ Die Reaktion kann mit solchen Nitrosoverbindungen, die bei Raumtemperatur in Lösung als Monomere vorliegen, d.h. mit 108a-f, auf einfache Weise in Dichlormethan ausgeführt werden und ergibt die Produkte 182a-f in hohen Ausbeuten (s. Tab. 10). Nur bei der Reaktion mit dem auch in Lösung bei Raumtemperatur dimeren Nitrosocyclohexan 108g [171] war es nötig, in sie-

⁴³⁾ Veröffentlicht in [170].

dendem 1,2-Dichloräthan (83°) und unter sehr langsamer Zugabe des Oxydationsmittels zu arbeiten, um das monomere 108g aus dem Gleichgewicht mit seinem Dimeren [171] abzufangen. Jedoch blieb auch unter diesen Bedingungen die Ausbeute an 182g nur mässig (s. Tab. 10).

Schema 60:



$\text{R}^{44)}$

a: C_6H_5

b: $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$

c: $\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$

d: $\text{p-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$

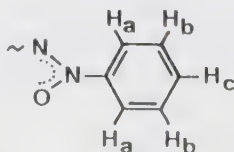
$\text{R}^{44)}$

e: $\text{p-CH}_3\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4$

f: $\text{C}(\text{CH}_3)_3$

g: C_6H_{11}

44) Wenn R einen aromatischen Rest mit einem Stickstoffsubstituenten bedeutet, der ein semipolar gebundenes Sauerstoffatom und noch ein Stickstoffatom trägt, sind die aromatischen Wasserstoffatome in der in 184 angegebenen Weise bezeichnet.



184

In allen Fällen wurde jeweils nur ein einziges Nitroso-Additionsprodukt gebildet, wie die analytischen Dünnschichtchromatogramme der unbearbeiteten Reaktionsgemische bzw. die ^1H -NMR.-Spektren der über Kieselgel filtrierten Rohprodukte zeigten. Daneben entstand jeweils noch etwas Phthalimid (140) als Produkt der Konkurrenzreaktion des Nitrens 90 mit dem Aminoimid 97 (vgl. Schema 26) [66]⁴⁵).

Die Spektraldaten der Produkte 182 (s. Tab. 10 und [170]) erlauben für deren Konstitutionszuordnung die folgenden Schlüsse: 1) Im Massenspektrum wird ein, wenngleich nur schwacher, Pik für das Molekular-Ion eines 1:1-Adduktes aus dem Nitren 90 und der jeweiligen Nitrosoverbindung (108) registriert. Ansonsten zeigen die Massenspektren der Verbindungen 182a-g im wesentlichen nur Pike, die einerseits auf die wieder abgespaltene Nitrosoverbindung (108) zurückgehen und andererseits als Folge des Nitrens 90 interpretiert werden können. Das gleichartige massenspektrometrische Fragmentierungsverhalten verweist alle Produkte 182 in die gleiche Konstitutionsklasse. Als Umkehr der Bildungsreaktion von 182 aus dem Nitren 90 und einer Nitrosoverbindung (108) hat es seine Analogie im massenspektrometrischen Zerfall der 1-Phthalimido-azimine (111) in das Nitren 90 und das entsprechende 1,2-Diazen (107) [122]. 2) Die Verknüpfung der beiden Ausgangsverbindungen 90 und 108 muss durch Addition des Nitren-Stickstoffatoms von 90 an die Nitrosfunktion von 108 zustandegekommen sein, denn einerseits erscheinen in den ^1H -NMR.-Spektren der Produkte 182 (s. Tab. 10) die Signale der Protonen am Substituenten R mit gleicher Multiplizität wie in den Nitrosoverbindungen (108), d.h. es hat keine Reaktion des Nitrens 90 mit

45) Die in der bisherigen Diskussion gemachte Annahme zum Mechanismus der Bildung der Produkte 182, nämlich durch Addition des Nitrens 90 an Nitrosoverbindungen (108, R - Aryl oder Alkyl), wird im Abschnitt 9.3. begründet.

Tabelle 10. (Z)-1-Aryl- bzw. (Z)-1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxide (182, R = Aryl bzw. Alkyl) durch Addition von oxydativ erzeugtem Phthalimido-nitren (90) an Nitrosoverbindungen (108) (s. Schema 60)

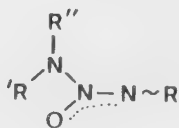
Pro- dukt	R ⁴⁴⁾	Aus- beute	Smp.	UV, a)	¹ H-NMR, b)
<u>182a</u>	C ₆ H ₅	94%	162-164°	285/13000 238/16650 ^{c)} 222/33100	8,35-8,05/m, 2 H (H _a) 8,0-7,6/symm. m, 4 H (Phthal-H) 7,6-7,3/m, 3 H (H _b und H _c)
<u>182b</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	91%	158-163°	290/16200 240/12100 ^{c)} 220/34400	8,23/d, J = 8,5, 2 H (H _a) 8,0-7,6/symm. m, 4 H (Phthal-H) 7,36/d, J = 8,5, 2 H (H _b) 2,48/s, 3 H (CH ₃ -Aryl)
<u>182c</u>	o-CH ₃ C ₆ H ₄	87%	146-147°	273/8600 240/13770 ^{c)} 219/35100	8,0-7,6/m, 5 H (Phthal-H und H _a) 7,5-7,2/m, 3 H (H _b und H _c) 2,52/s, 3 H (CH ₃ -Aryl)
<u>182d</u>	p-(CH ₃) ₂ ^{NC} C ₆ H ₄	92%	204-205°	396/19050 313/4950 ^{c)} 292/5000 240/18850 ^{c)} 220/36400	8,11/d, J = 8,5, 2 H (H _a) 8,0-7,6/symm. m, 4 H (Phthal-H) 6,59/d, J = 8,5, 2 H (H _b) 3,04/s, 6 H (N(CH ₃) ₂)

Tabelle 10. (Z)-1-1-Aryl- bzw. (Z)-1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxide (182, R = Aryl bzw. Alkyl) durch Addition von oxydativ erzeugtem Phthalimido-nitren (90) an Nitrosoverbindungen (108) (s. Schema 60)

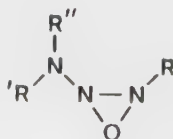
Pro- dukt	R ⁴⁴⁾	Aus- beute	Smp.	UV. ^{a)}	¹ H-NMR. ^{b)}
<u>182e</u>	p-CH ₃ O ₂ CC ₆ H ₄	85%	178-181°	283/16100 271/16000 ^{c)} 240/15950 ^{c)} 218/31650	8,5-8,1/m, 4 H (H _a und H _b) 8,0-7,6/symm. m, 4 H (Phthal-H) 3,93/s, 3 H (OCH ₃) 218/31650
<u>182f</u>	C(CH ₃) ₃	79%	73-79°	291/2640 ^{c)} 259/6680 ^{c)} 240/14400 ^{c)} 218/33240	8,0-7,6/symm. m, 4 H (Phthal-H) 1,72/s, 9 H (C(CH ₃) ₃) 240/14400 ^{c)} 218/33240
<u>182g</u>	C ₆ H ₁₁	18% ^{d)}	109-110°	297/2580 ^{c)} 260/7520 ^{c)} 240/15270 ^{c)} 223/29100	8,0-7,6/symm. m, 4 H (Phthal-H) 4,9-4,4/m, 1 H (H-C-N(o)) 2,5-2,1/m, 10 H ((CH ₂) ₅) 223/29100

a) In C₂H₅OH: nm/ε ; b) 50 MHz, CDCl₃: δ in ppm/Multiplizität, Kopplungskonstante J in Hz, Anzahl Wasserstoffatome (Interpretation); c) Schulter; d) Unter Berücksichtigung von zurückgewonnenem 108g ist die Ausbeute an 182g 49%.

dem Kohlenstoffgerüst von 108 stattgefunden. Andererseits zeigen die ^1H -NMR.-Spektren im typisch engen symmetrischen Multipllett bei $\delta = 8,0-7,6$ ppm wie auch die IR.-Spektren in den Imid-Carbonylbanden bei ca. 1780 (mittelstark) und ca. 1730 (stark) cm^{-1} , dass der Phthalimidosubstituent ohne Umlagerung in die Produkte 182 eingebaut worden ist. 3) Addition des Nitrens 90 an die Nitrosofunktion von 108 kann a priori zu einem 2-Phthalimido-diazen-1-oxid (182), d.h. dem Produkt einer N,N-Verknüpfung ohne Sauerstoffwanderung, oder aber zu einem 1-Phthalimido-diazen-1-oxid (185, R' , R'' = Phthaloyl) durch N,N-Verknüpfung unter Sauerstoffwanderung oder schliesslich zu einem Valenzisomeren beider Diazenoxide, dem 2-Phthalimido-oxadiaziridin (186, R' , R'' = Phthaloyl), führen. Nur die Konstitution 182 ist mit den Spektraldaten der Addukte des Nitrens 90 an Nitrosoverbindungen (108, R = Aryl oder Alkyl) vereinbar (s. Tab. 10 und im folgenden).



185

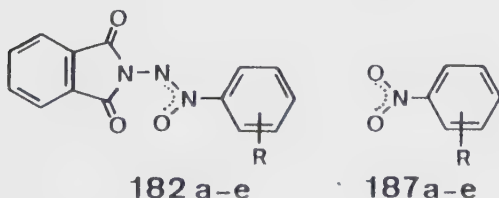


186

Die Konstitution 186 schliessen wir für alle Addukte aufgrund der Langwelligkeit ihrer UV.-Maxima aus (s. Tab. 10). Die Konstitution 185 wird ausgeschlossen a) durch die Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen (^1H -NMR., s. Tab. 10) der Protonen am Substituenten R in 182 mit denen der gleichen Protonen in den entsprechenden Nitrosoverbindungen (108), d.h. der Substituent R ist an ein Stickstoffatom gebunden, das noch ein Sauerstoffatom trägt, und b) durch die UV.-Spektren der arylsubstituierten Produkte 182 (R = Aryl). Diese zeichnen sich nämlich durch ein langwelliges Maximum aus, dessen Lage auf der Wellenlängenskala in gleicher Weise von den Resonanzeigenschaften eines Substituen-

ten am Arylrest abhängt, wie es für Nitrobenzol (187, R = H) und seine Derivate bekannt ist [172]. In Tabelle 11 sind die langwelligen UV.-Maxima der 1-Aryl-2-phthalimido-diazen-1-oxide (182a-e) und die entsprechend substituierter Nitrobenzole (187) aufgeführt. Es zeigt sich, dass das langwellige UV.-Maximum von 182a-e jeweils um 19^{+6} nm bathochrom gegenüber dem der verglichenen Nitrobenzole (187) verschoben ist, mit Ausnahme von 182d, dessen UV.-Maximum nur um 4 nm von demjenigen des p-Dimethylamino-nitrobenzols (187d) abweicht.

Tabelle 11. Vergleich der langwelligen UV.-Maxima von (Z)-1-Aryl-2-phthalimido-diazen-1-oxiden (182, R = Aryl) und von Nitrobenzolen (187) in Äthanol



R					Ref.
H	<u>182a</u>	285/13000	<u>187a</u>	260/8300	[173]
p-CH ₃	<u>182b</u>	290/16200	<u>187b</u>	272/9770	[174]
o-CH ₃	<u>182c</u>	273/8600	<u>187c</u>	260/6170	[174]
p-(CH ₃) ₂ N	<u>182d</u>	396/19050	<u>187d</u>	392/19950	[175]
p-CH ₃ O ₂ C	<u>182e</u>	283/16100	<u>187e</u>	259/13180	[176]

Ein derartiger Vergleich der 1-Aryl-2-phthalimido-diazen-1-oxide (182, R = Aryl) mit Nitrobenzolen (187) legte sich nahe, weil aus früheren Arbeiten (s. Abschnitt 6.2. und in [112] [113] [123]) deutlich geworden war, dass die mit einem weiteren Stickstoffatom verknüpfte Phthalimido-N-Gruppierung recht gut mit einem an ein Stickstoffatom semipolar

gebundenen Sauerstoffatom vergleichbar ist. Diese Analogie finden wir also auch bei den 2-Phthalimido-diazen-1-oxiden (182) bestätigt. Aus den UV.-Spektren von 182 ($R = \text{Aryl}$) folgt wegen ihrer Vergleichbarkeit mit denen von Nitrobenzolen (187) weiterhin, dass die Phthalimidogruppe nicht in Konjugation mit der Diazenoxid-Funktion steht (vgl. auch [177]), sondern einen separaten Chromophor bildet⁴⁶⁾. Bei den 1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxiden (182, $R = \text{Alkyl}$) zeigt sich dies an der langwelligen Schulter um 295 nm, die erklärbar ist durch Ueberlagerung einer langwelligen 1-Alkyl-diazen-1-oxid-Endabsorption und eines Maximums des Phthalimidochromophors⁴⁷⁾ und die damit für das photochemische Verhalten von 182f verantwortlich ist (s. Abschnitt 8.3.).

Die (Z)-Konfiguration der Addukte 182 folgt 1) bei 182a aus dem Befund einer Röntgen-Strukturanalyse [177], 2) bei den 1-Aryl-2-phthalimido-diazen-1-oxiden (182, $R = \text{Aryl}$) aus den ¹H-NMR.- und UV.-Spektren im Vergleich zu den Spektren der jeweiligen (E)-Isomeren 188 (s. Abschnitt 8.2.) und 3) bei den 1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxiden (182f und 182g) aus der Analogie ihrer Bildungsweise und der Ähnlichkeit ihrer Spektraldaten (IR., MS. [170]) mit denen der (Z)-1-Aryl-Derivate 182a-e. Da sich jedoch ein photochemisch vermutlich aus 182f entstandenes (E)-Isomeres 188f nicht von 182f trennen liess (s. Abschnitt 8.2.) und so die Eigenschaften beider Stereoisomeren (182f bzw. 188f) nicht vergleichbar sind, bleibt die Konfigurationszuordnung

⁴⁶⁾ Die Nichtkonjugation der Phthalimidogruppe mit der N_2O -Funktion von 182 war ausschlaggebend für die nomenklatorische Klassifizierung der Produkte 182 als 2-imido-substituierte Diazen-1-oxide, und nicht als 3,3-diazylierte Triazen-1-oxide (vgl. Kapitel 9).

⁴⁷⁾ Phthalimid (140) hat ein langwelliges UV.-Maximum bei 291 nm ($\epsilon = 1400$) [178] und N-Aminophthalimid (97) eines bei 295 nm ($\epsilon = 2690$) [179].

bei 182f und 182g unsicher.

8.2. Photochemische Stereoisomerisierung von (Z)-2-Phthalimido-diazen-1-oxiden (182)

N,N-Mehrfachbindungen können in einer Reihe von Fällen photochemisch aus der thermodynamisch stabileren Konfiguration in ein photostationäres Gleichgewicht mit der thermodynamisch weniger stabilen Konfiguration gebracht werden (z.B. 1,2-Diazene (107) [132] oder 1,2-Diazenoxide (116) [133]). Es interessierte uns, ob die (Z)-konfigurierten 2-Imido-diazen-1-oxide 182 ebenfalls photochemisch stereoisomerisierbar seien. Bestrahlen der (Z)-Diazenoxide 182a, 182b, 182d, 182e und 182f in Dichlormethan mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe durch ein Pyrexglasfilter ergab nach 30-60 Min. jeweils ein neues Muster von $^1\text{H-NMR}$ -Signalen neben denen der Ausgangsverbindungen, wobei das Verhältnis jeweils ausgewählter Signale I der Ausgangsverbindungen 182b, 182d, 182e und 182f zu entsprechenden neuen Signalen II mit gleicher Multiplizität und ähnlicher chemischer Verschiebung auch nach längerer Bestrahlung (bis zu 300 Min.) konstant blieb (s. Tab. 12)⁴⁸⁾.

Wir interpretieren die bei der Bestrahlung neu auftretenden $^1\text{H-NMR}$ -Signale II als solche von (E)-2-Phthalimido-diazen-1-oxiden (188), so dass das nach etwa 60 Min. Be-

48) Bei der Bestrahlung von 182a liess sich die Photo-reaktion nicht einfach $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgen, da die Phenylprotonen und die des Phthalimidorestes nur als komplexe Multiplette registriert werden. Daher wurde bei 182a die Bestrahlung nach 60 Min. abgebrochen, in der Annahme, dass nach dieser Bestrahlungsdauer wie bei den anderen Beispielen ein photostationäres System vorliege (vgl. Tab. 12).

Tabelle 12. ^1H -NMR.-spektroskopische Verfolgung (60 MHz, CDCl_3) der Bestrahlung von (Z)-2-Phthalimido-diazan-1-oxiden (182) mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe durch Pyrexglasfilter (s. Schema 61)

Ausgangs- Verbindung	Referenzsignal I in der Ausgangs- verbindung ^{a)}	Vergleichs- signal II des Produkts 188 ^{a)}	Intensitätsverhältnis der Signale I:II nach Bestrahlung während		
			30 Min.	60 Min.	150 Min. 300 Min.
<u>182b</u>	2,48/s ($\text{CH}_3\text{-Ar}$)	2,29/s ($\text{CH}_3\text{-Ar}$)	81:19	80:20	80:20
<u>182d</u>	3,04/s ($(\text{CH}_3)_2\text{N}$)	2,89/s ($(\text{CH}_3)_2\text{N}$)	90:10	88:12	87:13
<u>182e</u>	3,93/s (CH_3O)	3,80/s (CH_3O)	91:9	86:14	80:20
<u>182f</u>	1,72/s ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$)	1,68/s ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$)	82:18	78:22	-- ^{b)}

a) δ in ppm/Multiplizität (Interpretation); b) Bei der Bestrahlung von 182f entsteht etwas langsamer als das Signal II ($\delta = 1,68$ ppm) ein weiteres Produktsignal III ($\delta = 1,50$ ppm), dessen relative Intensität kontinuierlich mit fortschreitender Bestrahlung zunimmt. Nach 300 Min. Bestrahlung war im ^1H -NMR.-Spektrum des Photorohproduktes nur noch das Signal III und keine Signale I und II im Bereich von $\delta = 2,0$ -1,0 ppm vorhanden. Isolierung eines Photoproduktes mit dem Signal III gelang jedoch nicht, so dass keine Aussage über dessen Konstitution möglich ist.

strahlungszeit konstante Intensitätsverhältnis der Signale I:II dem photostationären Gleichgewicht von (Z)- und (E)-Isomeren 182:188 entspricht (s. Schema 61). Diese Interpretation basiert darauf, dass sich nach Bestrahlen von 182a und 182b deren Stereoisomeren mit (E)-Konfiguration 188a bzw. 188b isolieren liessen, wobei 188b das Methylsignal im ^1H -NMR.-Spektrum bei der chemischen Verschiebung des Signals II (s. Tab. 12) aufweist. Nach Bestrahlen von 182d, 182e und 182f war es uns nicht möglich, die in der gleichen Chromatographiefraktion vorliegenden (E)-Isomeren 188d, 188e bzw. 188f von ihren (Z)-Isomeren 182d, 182e bzw. 182f zu trennen. Die ^1H -NMR.-Spektren dieser Chromatographiefraktionen wiesen jeweils die Signale I und II im gleichen Intensitätsverhältnis wie im Photorohprodukt auf (s. Tab. 12) und liessen nach Bestrahlen von 182d und 182e eine Verringerung der Intensität der Protonensignale bei $\delta > 8,0$ ppm (H_a von 182d bzw. 182e sowie H_b von 182e und 188e) relativ zu derjenigen der übrigen aromatischen Protonen bei $\delta < 8,0$ ppm (H_a von 188d bzw. 188e sowie H_b von 182d und 188d)⁴⁴⁾ erkennen; nach den Elementaranalysen handelt es sich jeweils um Isomerengemische mit den in 182d, 182e bzw. 182f gegebenen Element-Kompositionen, und ihre UV.-Spektren haben den gleichen Habitus wie diejenigen der reinen (Z)-Isomeren 182d, 182e bzw. 182f bei abgeschwächter Intensität der langwelligen Maxima, sowie der für die (Z)-Isomeren anscheinend charakteristischen Schulter bei ca. 240 nm ($\epsilon \approx 15000$) (vgl. Tab. 10 und 13).

Diese Befunde sind im Einklang mit den für (Z)/(E)-Isomerengemische (182/188) zu erwartenden Eigenschaften, wenn die Eigenschaften der chromatographisch von den (Z)-Isomeren 182a bzw. 182b abtrennbaren (E)-Isomeren 188a bzw. 188b als charakteristisch für (E)-2-Phthalimido-diazen-1-oxide (188) betrachtet werden können (s. Tab. 13), und zwar darin, dass 1) die UV.-Spektren von 188a bzw. 188b den gleichen Habitus wie diejenigen von 182a bzw. 182b

(vgl. Tab. 10) aufweisen, jedoch ohne Schulter bei ca. 240 nm und mit geringeren Intensitäten, da in den (E)-Isomeren die für maximale Konjugation erforderliche Koplanarität der Arylreste an N(1) mit der Diazenoxid-Funktion nicht mehr so weitgehend möglich ist wie bei den (Z)-Isomeren (vgl. die analogen UV.-Effekte bei (Z)- bzw. (E)-1,2-Diaryl-diazenoxiden (116, R = Aryl) [180]) und dass 2) die den ortho-Protonen (H_a)⁴⁴⁾ der Arylreste an N(1) bei den (Z)-Isomeren 182a bzw. 182b zugeordneten Signale bei $\delta > 8,0$ ppm (vgl. Abschnitt 8.1.) in den ¹H-NMR.-Spektren der (E)-Isomeren 188a bzw. 188b nach höherem Feld verschoben bei $\delta < 7,5$ ppm registriert werden⁴⁹⁾.

Dass es sich bei 188a bzw. 188b um Stereoisomere von 182a bzw. 182b handelt, und zwar um die thermodynamisch weniger stabilen (E)-Isomeren, folgt ausser aus ihren Spektraldaten (s. oben) noch daraus, dass sich das (E)-Isomere 188b ins photostationäre Gleichgewicht mit dem (Z)-Isomeren 182b (182b:188b = 80:20 nach ¹H-NMR.) bringen und dass sich das (E)-Isomere 188a thermisch partiell in das (Z)-Isomere 182a zurückisomerisieren liess (s. Schema 61), allerdings unter recht energetischen Bedingungen (15 Std. in p-Xylol bei 138°), bei denen ausserdem z.T. thermische Zersetzung in Phthalimid (140) und N-Phenylphthalimid (190) stattfand (vgl. Abschnitt 8.4.).

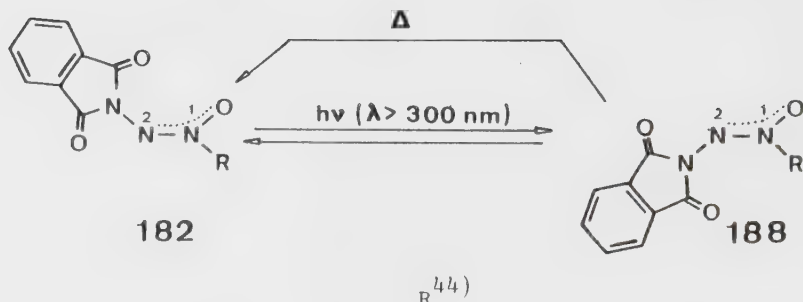
49) Vgl. die analogen Befunde bei (Z)- bzw. (E)-1,2-Diaryl-diazenoxiden (116, R = Aryl) [30] sowie bei (1Z,2E)- bzw. (1E,2Z)-1-Phthalimido-2,3-diaryl-aziminen (111, R = Aryl) [128] (s. Abschnitt 6.2.).

Tabelle 13. (E)-2-Phthalimido-diazen-1-oxide (188a bzw. 188b) aus photochemischer Stereoisomerisierung der entsprechenden (Z)-2-Phthalimido-diazen-1-oxide (182a bzw. 182b) (s. Schema 61)

Produkt	R	Ausbeute	Smp.	UV. a)	¹ H-NMR. b)
<u>188a</u>	C ₆ H ₅	15%	171-175°	288/5400 ^{c)} 226/29000	7,8-7,5/symm. m, 4 H ^{d)} 7,5-7,2/m, 5 H ^{e)}
<u>188b</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	13%	205-206°	279/7800 ^{c)} 225/28600	7,9-7,6/symm. m, 4 H ^{d)} 7,27/d, J = 8,5, 2 H ^{f)} 7,05/d, J = 8,5, 2 H ^{f)} 2,29/s, 3 H ^{g)}

a) In C₂H₅OH: nm/ε ; b) 60 MHz, CDCl₃; δ in ppm/Multiplizität, Kopplungskonstante J in Hz, Anzahl Wasserstoffatome; c) Schulter; d) Phthal-H; e) H_a, H_b und H_c₄₄ ; f) H_a oder H_b₄₄ ; g) CH₃-Aryl.

Schema 61:



a: C_6H_5

d: $p-(CH_3)_2NC_6H_4$

b: $p-CH_3C_6H_4$

e: $p-CH_3O_2CC_6H_4$

f: $C(CH_3)_3$

8.3. Photolytische Fragmentierung von 2-Phthalimido-diazen-1-oxiden (182/188)

Bei der präparativen photochemischen Stereoisomerisierung von 182a bzw. 182b in 188a bzw. 188b (s. Schema 61) bei Wellenlängen >300 nm (Pyrexglasfilter) bemerkten wir, dass ausser den beiden Stereoisomeren jeweils noch geringe Mengen der entsprechenden Nitrosoverbindungen 108a bzw. 108b entstanden waren. Die Vermutung, dass dies die Folge einer Photofragmentierung der 2-Phthalimido-diazen-1-oxide (182 und/oder 188) in das Nitren 90 und seinen Additionspartner 108 (s. Schema 62) sei⁵⁰⁾, und dass diese Reaktion bei Bestrahlung mit kürzerwelligen UV.-Licht, mit dem dann der Phthalimidochromophor vornehmlich angeregt wird⁴⁷⁾, dominant wür-

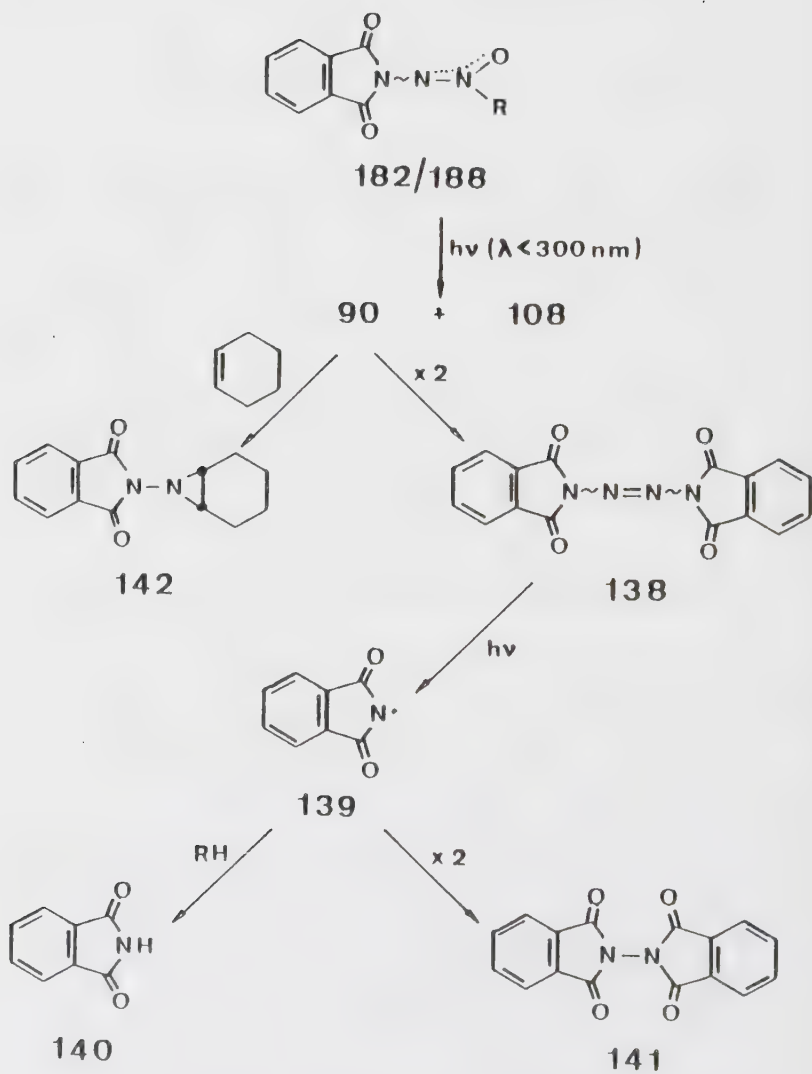
50) Vgl. die analoge Photofragmentierung mit kurzwelligem UV.-Licht bei 1-Phthalimido-aziminen (111) [113] (s. Abschnitt 6.5.) und bei N-Phthalimido-sulfoximinen (99) [102] (s. Schema 27).

de, bestätigte sich dadurch, dass Bestrahlen von 182a mit der gleichen Quecksilber-Hochdrucklampe wie bei der Stereoisomerisierung (s. Abschnitt 8.2.), jedoch durch ein Quarzglasfilter, einerseits 40% Nitrosobenzol (108a) und andererseits 35% Phthalimid (140) und 18% N-Phthalimido-phthalimid (141) ergab (s. Schema 62).

Letztere sind typische Folgeprodukte des photolytisch erzeugten Phthalimido-nitrens (90) [113] und gehen vermutlich auf Photozersetzung von intermediärem 1,4-Bisphthaloyl-2-tetrazen (138), dem Dimeren des Nitrens 90, in N_2 und Phthalimido-Radikale (139) zurück, welche sich entweder durch H-Abstraktion vom Lösungsmittel bzw. Substrat zum Imid 140 oder durch Radikalrekombination zum Imidoimid 141 stabilisieren (vgl. Schema 3 und [45] zur analogen Photozersetzung anderer 2-Tetrazene). Führt man die kurzwellige UV.-Photolyse des Diazenoxids 182a in Gegenwart von Cyclohexen durch, so lässt sich das Nitren 90 in 60% Ausbeute durch Bildung des bekannten Aziridins 142 [102] [107] abfangen (s. Schema 62), wobei zugleich die Ausbeuten an 140 und 141 auf 6% bzw. 2% zurückgehen.

Beim aliphatisch substituierten 2-Phthalimido-diazen-1-oxid 182f findet schon mit dem längerwelligen UV.-Licht hinter einem Pyrexglasfilter ausser der Stereoisomerisierung in nur wenig langsamerer Reaktion Photofragmentierung statt (s. Tab. 12), als deren Resultat wir N-Phthalimido-phthalimid (141) und Phthalimid (140) isolierten. Ueber das Schicksal des vermutlich im Primärschritt der Photofragmentierung abgespaltenen 1,1-Dimethyl-nitrosoäthans (108f) können wir nach unseren Beobachtungen keine Aussagen machen. Die Koinzidenz von Stereoisomerisierung und Photofragmentierung beim aliphatisch substituierten 2-Phthalimido-diazen-1-oxid 182f hat ihre Ursache darin, dass dessen längstwellige UV.-Absorption (Schulter bei 291 nm) von beiden Chromophoren des Moleküls herrührt (vgl. Abschnitt 8.1.), dem Stereoisomerisierung ermöglichenden Diazenoxid- und dem Fragmentierung verursachenden Phthalimidochromophor.

Schema 62:

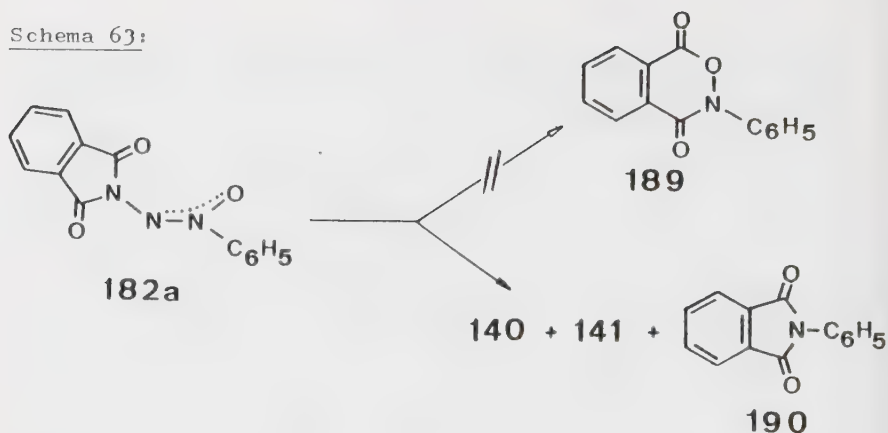


8.4. Thermische Fragmentierung von (Z)-1-Phenyl-2-phthalimidodiaz-en-1-oxid (182a)

Die bisherige Diskussion hatte eine Anzahl spektroskopischer (MS., UV. und $^1\text{H-NMR.}$) und chemischer (Bildungsreaktion, Stereosiomerisierbarkeit sowie Photofragmentierung) Gemeinsamkeiten zwischen 2-Phthalimido-diaz-en-1-oxiden (182 bzw. 188) und 1-Phthalimido-aziminen (111) aufgezeigt. Wir fragten uns daher, ob sich diese beiden Typen von Addukten des Phthalimido-nitrens (90) an Heteroatom, Heteroatom-Doppelbindungssysteme (N=O bzw. N=N) auch unter Thermolysebedingungen analog verhalten würden. Wenn das so wäre, so sollte man ausgehend von (Z)-2-Phthalimidodiaz-en-1-oxiden (182) N-Aryl- bzw. N-Alkyl-N,0-phthaloylhydroxylamine (189) erhalten (vgl. Abschnitt 6.4. für die Thermolyse von 1-Phthalimido-aziminen (111) zu N,N'-Phthaloylhydrazinen (129)).

Dies ist jedoch nicht der Fall, denn drastische Thermolyse des phenylsubstituierten 182a (22 Std. in Dekalin bei 187°) ergab 41% Phthalimid (140), 10% N-Phthalimido-phthalimid (141) sowie 25% N-Phenyl-phthalimid (190) (s. Schema 63). Diese Produkte lassen sich als Folgeprodukte intermediärer Phenyl- bzw. Phthalimido-Radikale (139) (vgl. die Abschnitte 6.5. und 8.3.) rationalisieren, die durch Abspaltung von (nicht nachgewiesenem) N_2O aus 182a entstehen könnten. Das Hydroxylaminderivat 189 wird vermutlich deshalb nicht gebildet, weil das semipolar gebundene Sauerstoffatom in 182 weniger nukleophil sein dürfte als ein endständiges Stickstoffatom (N(3)) in den Aziminen 111, wo^a die thermische Fragmentierung zu N,N'-Phthaloylhydrazinen (129) durch einen nukleophilen Angriff von N(3) an einer der Imid-carbonylgruppen eingeleitet wird [113] [122] (s. Abschnitt 6.4.).

Schema 63:

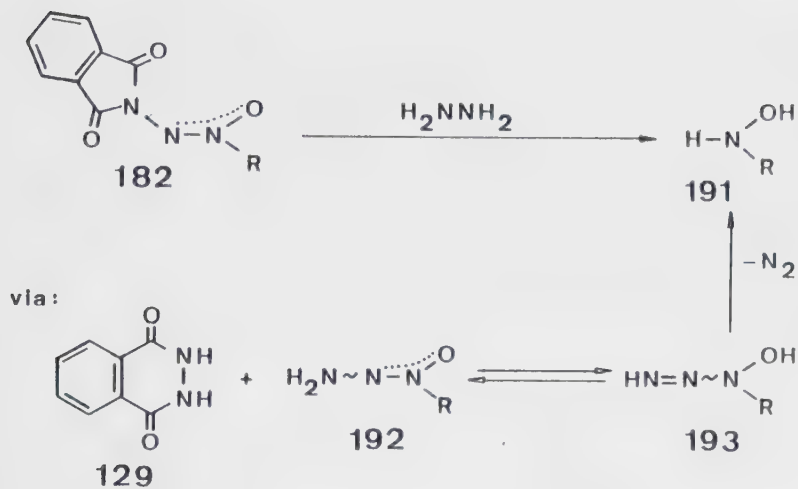


8.5. Hydrazinolyse von (Z)-2-Phthalimido-diazen-1-oxiden (**182**)

Wenn die Imidcarbonylgruppen der 2-Phthalimido-diazen-1-oxide (**182**) auch nicht intramolekular durch das zu wenig nukleophile Sauerstoffatom der Diazenoxid-Funktion angegriffen wird (s. Abschnitt 8.4.), so blieb noch die Frage nach deren intermolekularer nukleophiler Angreifbarkeit. Wir haben dies mit dem zur Oeffnung von Imidringen im Sinne der 2. Stufe von Gabriel-Synthesen von primären Aminen [108] konventionellen Bisnukleophil Hydrazin geprüft, und erhielten durch Hydrazinolyse nach Eschenmoser et al. [137] von **182a**, **182b** sowie **182f** unter Gasentwicklung neben N,N'-Phthaloylhydrazin (**129**) anstelle der vermutlich als Primärprodukte intermediär auftretenden monosubstituierten Triazen-1-oxide (**192**) N-substituierte Hydroxylamine (**191**) in hohen Ausbeuten (< 95%). Die (Z)-2-Phthalimido-diazen-1-oxide (**182**) stellen also kristalline und beliebig lang haltbare Lagerformen der nur begrenzt lagerfähigen Hydroxylamine **191** dar.

Ihre Bildung rationalisieren wir über eine Tautomerisierung des monosubstituierten Triazen-1-oxids (**192**) zu einem 3-Hydroxytriazin (**193**), dessen monosubstituierte 1,2-Diazen-Teilstruktur dafür prädestiniert ist, N₂ zu verlieren (vgl. [139]) und so die Hydroxylamine (**191**) zu liefern (s. Schema 64).

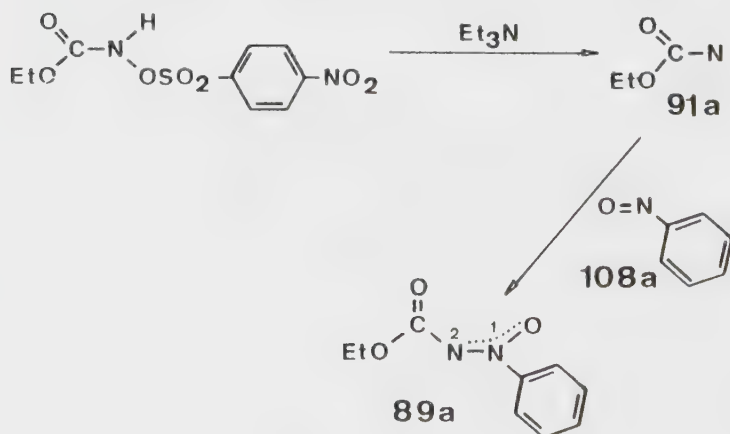
Schema 64:



8.6. Addition von Aethoxycarbonyl-nitren (91a) an Nitrosobenzol (108a)

Auch das durch α -Elimination erzeugte [106] Aethoxycarbonyl-nitren (91a) addiert sich an Nitrosobenzol (108a) unter Bildung (76%) von (Z)-2-Aethoxycarbonyl-1-phenyl-diazen-1-oxid (89a) (s. Schema 65), das aufgrund seiner mit den Angaben in [97] für das Produkt aus N,N-Dichlorourethan (87, R = $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{C}$, X = Cl) und Nitrosobenzol (88, R' = C_6H_5) (s. Schema 25) identischen Spektraldaten und sonstigen Eigenschaften identifiziert wurde [50].

Schema 65:



Die in [97] nicht angegebene (Z)-Konfiguration von 89a schliessen wir aus seinem ^1H -NMR.-Spektrum, das für die Phenylprotonen neben einem ^3H -Multipllett ($\delta = 7,4\text{--}7,0$ ppm) für H_b und H_c (44) das für (Z)-konfigurierte 1-Aryl-diazen-1-oxide charakteristische (vgl. Abschnitt 8.2.) Tieffeldsignal der ortho-Protonen (H_a (44)) zeigt (doppeltes Dublett

bei $\delta = 8,12$ ppm ($J = 8$ und $1,5$ Hz)) [50].

Damit ist gezeigt, dass nach einer authentischen Methode [106] erzeugte Alkoxycarbonyl-nitrene (91) sich ganz analog dem Phthalimido-nitren (90) an das Stickstoffatom von Nitrosoverbindungen (108) addieren. Diese Reaktion wurde von uns wegen der Identität ihrer Produkte mit denen von - vermutlich nicht-nitrenischer (s. Abschnitt 4.6.3.) - dehalogenierender Addition von Dihaloaminen (87) an Nitrosoverbindungen [96] [97] nicht weiter bearbeitet. Auch haben wir die Reaktivität von 2-Alkoxycarbonyl-diazen-1-oxiden (89, $R = R''O_2C$) nicht weiter über das in [96] [97] Gesagte hinaus untersucht.

9. 2-Phthalimido-diazen-1-oxide (182) und nicht-acylierte, trisubstituierte Triazen-1-oxide (194): Ein Vergleich von Eigenschaften und Bildungswegen

Die 2-Phthalimido-diazen-1-oxide (182) lassen sich auch als trisubstituierte Triazen-1-oxide (194) mit zwei Acylgruppen an N(3) ansehen⁴⁶⁾, d.h. 182 = 194 (R = Aryl oder Alkyl, R', R'' = Phthaloyl). Trisubstituierte Triazen-1-oxide (194) sind bisher nur oberflächlich beschrieben worden [181-184], und zwar als Produkte einer Reaktion zwischen äquimolaren Mengen unsymmetrisch disubstituierter Hydrazine (67, R', R'' = Aryl oder Alkyl) und aromatischer Nitrosoverbindungen (108, R = Aryl) in Alkohol [181] [182] oder in wässriger Essigsäure [183] in Ausbeuten unter 25%. Zusatz von Quecksilberoxid erhöht die Ausbeuten dieser Reaktion auf ca. 40% [184]. Die Struktur der Produkte 194 ist jedoch nie eigentlich gesichert worden; insbesondere fehlen Angaben zu ihren Spektraleigenschaften. Auch die Frage nach dem Mechanismus der Bildung von 194 blieb bislang unbeachtet (s. allerdings [182]). Wir besprechen in diesem Kapitel Einzelheiten der Synthese von trisubstituierten Triazen-1-oxiden (194) und einige ihrer die bisherige Konstitutionszuordnung bestätigende Spektraleigenschaften (s. Abschnitt 9.1.) sowie eine die Konstitution sichernde Alternativsynthese von 194 (s. Abschnitt 9.2.). Ausserdem diskutieren wir im Abschnitt 9.3. den Bildungsweg von trisubstituierten Triazen-1-oxiden (194, R, R', R'' = Aryl oder Alkyl) aus den Hydrazinen 67 und Nitrosoverbindungen (108, R = Aryl oder Alkyl) im Vergleich zum Bildungsweg der im Kapitel 8 besprochenen 2-Phthalimido-diazen-1-oxide (182).

9.1. Synthese und Eigenschaften von trisubstituierten Triazen-1-oxiden (194)⁴³⁾

Zum Studium der Bildungsbedingungen und Eigenschaften von trisubstituierten Triazen-1-oxiden (194) haben wir einige

der in der Literatur [181] [182] [184] erwähnten Vertreter dieses Verbindungstyps nachbereitet, nämlich 1,3,3-Triphenyl-triazen-1-oxid (194a) [181] [182], 3,3-Dimethyl-1-phenyl-triazen-1-oxid (194b) [184] und 3-Methyl-1,3-diphenyl-triazen-1-oxid (194c) [181] [182], und zwar aus den entsprechenden Hydrazinen 67 und Nitrosobenzol (108a) unter den Bambergerschen Bedingungen (in Aethanol bei 0°) [181] [182], jedoch unter Einsatz von drei (statt nur einem) Moläquivalent Nitrosokomponente. Dadurch stiegen die Ausbeuten der Triazen-1-oxide 194a-c in allen drei Fällen auf etwa 75% (s. Tab. 14). Als weiteres Hauptprodukt entstanden über 90% 1,2-Diphenyl-diazenoxid (116, $R = C_6H_5$) (s. Schema 66). Offensichtlich wirkt das im dreifachen Ueberschuss eingesetzte Nitrosobenzol (108a) als das nach der Stöchiometrie für die Bildung von 194 erforderliche Oxydationsmittel (vgl. [184]), wobei ein Moläquivalent von 108a zu N-Phenyl-hydroxylamin (191, $R = C_6H_5$) reduziert wird, welches in bekannter Weise [185] mit einem weiteren Moläquivalent Nitrosobenzol (108a) zum 1,2-Diphenyl-diazenoxid (116, $R = C_6H_5$) kondensiert. Nur das dritte Moläquivalent Nitrosobenzol (108a) wird schliesslich in die Produkte 194a-c eingebaut. An welcher Stelle des Reaktionsablaufs dies geschieht, wird im Abschnitt 9.3. besprochen.

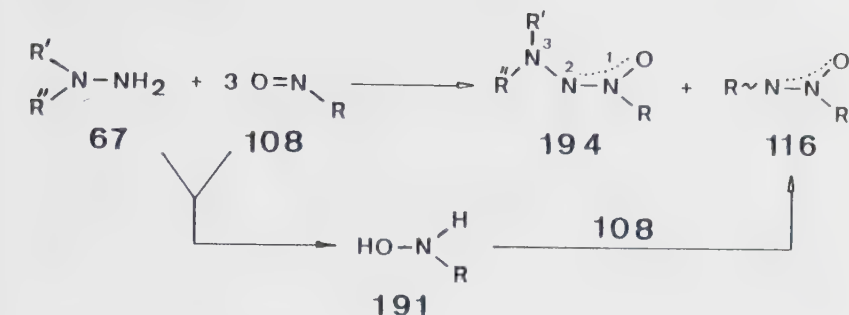
Versuche, analog auch eine aliphatische Nitrosoverbindung (108, $R = \text{Alkyl}$), nämlich 1,1-Dimethyl-nitrosoäthan (108f), mit 1,1-Diphenyl- bzw. 1,1-Dimethylhydrazin (67a bzw. 67b) im Verhältnis 3:1 bei 0° bis Raumtemperatur in Aethanol umzusetzen, ergaben erst nach längerer Zeit die 1-(1,1-Dimethyl-äthyl)-triazen-1-oxide 194d bzw. 194e in geringen Ausbeuten (s. Tab. 14). In präparativ brauchbaren Mengen entstanden die Triazenoxide 194d (46%) bzw. 194e (29%) dagegen aus 108f und den Hydrazinen 67a bzw. 67b im Verhältnis 1:1 in Aethanol mit überschüssigem Quecksilberoxid (vgl. [184]).

Tabelle 14. Trisubstituierte Triazen-1-oxide (194) aus der Reaktion von 1,1-disubstituierten Hydrazinen (67) mit 3 Moläquivalenten Nitrosoverbindungen (108, $R = C_6H_5$ bzw. $C(CH_3)_3$) in Aethanol (s. Schema 66)

Pro- dukt	R'	R''	Aus- beute	Smp. bzw. Sdp. (°C/Torr)	UV, a)	¹ H-NMR, b)
<u>194a</u>	C_6H_5	C_6H_5	79%	128-129°	370/11850 260/12270 ^{c)} 239/15700	8,3-8,0/m, 2 H (H_a) 7,7-7,0/m, 13 H, (H_b , H_c und 2 x Phenyl-H)
<u>194b</u>	C_6H_5	CH_3	74%	100°/0,1 Torr	326/8770 227/8200	8,2-7,9/m, 2 H (H_a) 7,6-7,3/m, 3 H (H_b , H_c) 3,15/s, 6 H ($N(CH_3)_2$)
<u>194c</u>	C_6H_5	CH_3	75%	69-71°	362/9300 265/10150 ^{c)} 235/13140	8,2-7,9/m, 2 H (H_a) 7,6-7,0/m, 8 H (H_b , H_c und Phenyl-H) 3,62/s, 3 H ($N(CH_3)(Ar)$)
<u>194d</u>	$C(CH_3)_3$	C_6H_5	10% (46%) ^{d)}	80-81°	323/7550 277/9700 227/9780 ^{c)}	7,5-6,8/m, 10 H (2 x Phenyl-H) 1,60/s, 9 H ($C(CH_3)_3$)
<u>194e</u>	$C(CH_3)_3$	CH_3	1% (29%) ^{e)}	50°/0,05 Torr	281/4510	2,79/s, 6 H ($N(CH_3)_2$) 1,48/s, 9 H ($C(CH_3)_3$)

a) In C_2H_5OH : nm/ ; b) 60 MHz, $CDCl_3$; in ppm/Multiplizität, Anzahl Wasserstoffatome;
c) Schulter; d) Ausbeute der Reaktion von 67a mit 108f im Verhältnis 1:1 unter Zusatz von Quecksilberoxid; e) Ausbeute der Reaktion von 67b mit 108f im Verhältnis 1:1 unter Zusatz von Quecksilberoxid.

Schema 66:



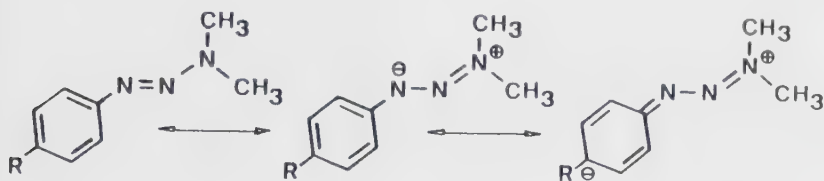
R'	R''	R	$\text{R}^{(4)}$	R'	R''
<u>67a</u> : C_6H_5	C_6H_5	<u>108a</u> : C_6H_5	<u>194a</u> : C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
<u>67b</u> : CH_3	CH_3	<u>108f</u> : $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	<u>194b</u> : C_6H_5	CH_3	CH_3
<u>67c</u> : C_6H_5	CH_3		<u>194c</u> : C_6H_5	C_6H_5	CH_3
			<u>194d</u> : $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	C_6H_5	C_6H_5
			<u>194e</u> : $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	CH_3	CH_3

In Tabelle 14 sind die UV.- und ^1H -NMR.-Daten der fünf erwähnten trisubstituierten Triazen-1-oxide (194a-e) zusammengestellt. Diese Spektraleigenschaften sind im Einklang mit der bisherigen Konstitutionszuordnung für 194 [181-184], indem die ^1H -NMR.-Daten das unveränderte Vorliegen der aus den Ausgangsverbindungen 108 und 67 stammenden Reste R, R' und R'' als Substituenten an einem N_3O -Gerüst in den Produkten 194a-e anzeigen, und indem die langwelligen UV.-Maxima nur mit einer offenkettigen Triazer-1- oder Triazen-2-oxid-Konstitution (194 bzw. 185) vereinbar sind, d.h. die cyclische Konstitution von 2-Amino-oxadiaziridinen (186) ausschliessen. Von den beiden Triazenoxid-Konstitutionen 194 bzw. 185 kommt nach dem Vergleich der ^1H -NMR.-Daten der 1-Phenyl-Derivate 194a-c (s. Tab. 14) mit denen des durch Röntgen-Strukturanalyse [177] strukturell gesicherten 1-Phenyl-2-phthalimido-diazen-1-oxids (182a) nur die Triazen-1-oxid-Konstitution 194 in Be-

tracht, indem in allen Fällen (182a bzw. 194a-c) zwei der Protonen des Phenylrings an dem ein Sauerstoffatom tragenden N(1) bei recht tiefem Feld ($\delta = 8,3-8,0$ ppm) absorbieren, während die drei übrigen in normalerer Lage registriert werden ($\delta = 7,6-7,3$ ppm; s. 182a und 194b in Tab. 10 bzw. 14). Nach dem Vergleich der $^1\text{H-NMR.}$ -Signale der aromatischen Reste R in 182a-e (s. Tab. 10) muss es sich bei den beiden bei tiefstem Feld absorbierenden Protonen um die ortho-Protonen (H_a)⁴⁴ des Phenylrings an N(1) in 182a bzw. 194a-e handeln. Dabei ist die bei 182a-e beobachtete Tieffeldverschiebung solcher ortho-Protonen charakteristisch für die (Z)-Konfiguration dieser Diazenoxide, denn die (E)-Isomeren 188a und 188b zeigen keine Signale von Protonen des aromatischen Substituenten R bei $\delta > 7,5$ ppm (vgl. Abschnitt 8.2.). Da sich die chemischen Verschiebungen von ortho-Protonen auch bei stereoisomeren 1,2-Diaryl-diazenoxiden (116, R = Aryl) ganz analog und charakteristisch bei (Z)- (Tieffeldabsorption) bzw. (E)-Konfiguration (Hochfeldabsorption) unterscheiden (vgl. [30]), ordnen wir 194a-c aufgrund der Tieffeldlage von zwei Phenylprotonen in ihren $^1\text{H-NMR.}$ -Spektren die (Z)-Konfiguration zu. Für 194d und 194e wird aufgrund ihrer zu 194a-c analogen Bildungsweise und der Ähnlichkeiten der Eigenschaften (UV., $^1\text{H-NMR.}$, IR., MS.; s. Tab. 14 und in [170]) ebenfalls die Triazen-1-oxid-Konstitution 194 mit (Z)-Konfiguration angenommen.

An den UV.-Spektren der Triazenoxide 194a-e fällt auf, dass Phenylsubstitution sowohl an N(1) wie an N(3) zu einer additiven, bathochromen Verschiebung des längstwelligen Maximums um jeweils 40-50 nm im Vergleich zum Trialkyl-triazen-1-oxid 194e führt. Dies bedeutet, dass das heteroatomare Konjugationssystem alle drei Stickstoffatome umfasst. Damit sollte behinderte Rotation um die N(2),N(3)-Bindung gegeben sein, die sich bei genügend tiefer Temperatur als auf der NMR.-Zeitskala langsamer

Prozess in zwei separaten Signalen der geminalen Methylgruppen an N(3) in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 194b und 194e zu erkennen geben könnte⁵¹⁾. Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 194b und 194e bei -50° bzw. -70° führte jedoch zu keiner erkennbaren Verbreiterung oder gar Aufspaltung des einen Singulets beider Methylgruppen im Spektrum bei Raumtemperatur. Offensichtlich ist die Rotationsbarriere um die N(2),N(3)-Bindung der Triazenoxide 194 deutlich niedriger als diejenige der Triazene 195.



195

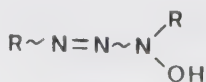
9.2. Trisubstituierte Triazen-1-oxide (194) durch Alkylierung von 1,3-disubstituierten Triazen-1-oxiden (197)

Zusätzliche Bestätigung der Konstitution 194 für die Produkte der Reaktion von 1,1-disubstituierten Hydrazinen (67) mit Nitrosoverbindungen (108, R = Aryl oder Alkyl) erhielten wir durch Methylierung von 1,3-Diphenyl-triazen-

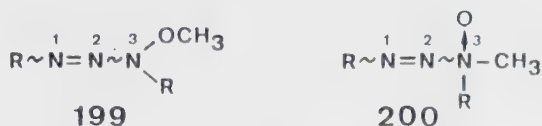
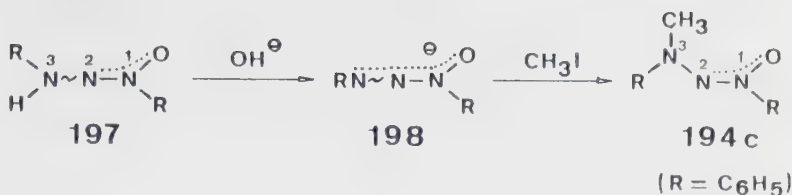
51) Vgl. [186] für die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Bestimmung der Rotationsbarriere um die N(2),N(3)-Bindung in 1-Aryl-3,3-dimethyl-triazenen (195) mit Koaleszenztemperaturen zwischen -44° (bei 195, R = OCH_3) und $+37^\circ$ (bei 195, R = NO_2).

1-oxid (197, $R = C_6H_5$)⁵²⁾ in basischem Milieu mit Methyl-iodid zu einem in allen Eigenschaften mit dem zuvor beschriebenen 194c (s. Tab. 14) identischen Produkt [170] (s. Schema 67). Die von 197 ($R = C_6H_5$) nach 194 führende Methylierung klärt eine alte Unsicherheit [191], denn für die Methylierung von 1,3-disubstituierten Triazenoxiden (197)⁵²⁾ war zunächst O-Alkylierung zu 3-Methoxytriazenen (199) angenommen [192], dann aber aufgrund einer unabhängigen Synthese eines Beispiels von 199, das andere Eigenschaften als das Methylierungsprodukt eines entsprechend substituierten Triazenoxids 197 zeigte, verworfen [193] und ohne eigentliche Begründung durch die Annahme einer Alkylierung von N(1) zu 3-Methyl-triazen-3-oxiden (200) ersetzt worden [193] (s. Schema 67). Unsere Alkylierung von 197 ($R = C_6H_5$) nach 194c zeigt, dass die konjugierten Basen 198 von disubstituierten Triazen-1-oxiden (197) an demjenigen Heteroatom (N(3)) methyliert werden, an dem sich das Proton in den neutralen Molekülen 197 befindet.

52) Die Verbindung 197 ($R = C_6H_5$), erhalten durch Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit N-Phenyl-hydroxylamin (191, $R = C_6H_5$) [187], wird in der älteren Literatur [187] [188] als ein Tautomeres, nämlich als 3-Hydroxy-1,3-diphenyl-triazen (196, $R = C_6H_5$) formuliert. Neueren Arbeiten zufolge [189] dürften allen in der Literatur bisher [190] [191] als Hydroxytriazen (196) bezeichneten Produkten die Konstitution von disubstituierten Triazen-1-oxiden (197) zukommen.



Schema 67:

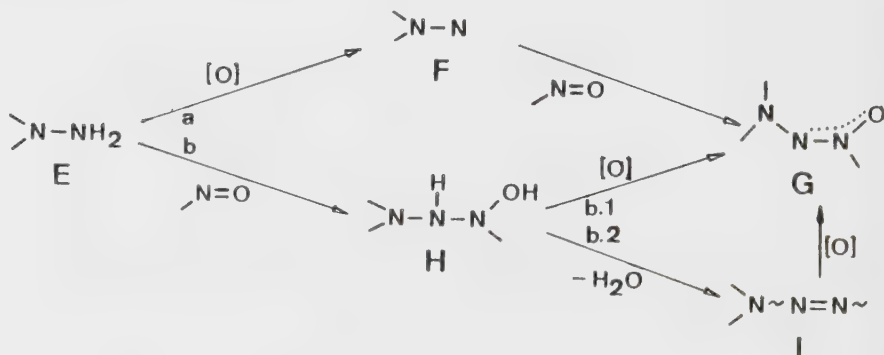


9.3. Die Bildungswege von 2-Phthalimido-diazen-1-oxiden
(182) bzw. von trisubstituierten Triazen-1-oxiden
(194)

Der Entstehung von 2-Phthalimido-diazen-1-oxiden (182) und derjenigen von Triazen-1-oxiden (194) (s. Schemata 60 und 66) ist gemeinsam, dass beide Produkttypen (182 bzw. 194) aus 1,1-disubstituierten Hydrazinen E (97 bzw. 67) und Nitrosoverbindungen (108) in Gegenwart eines Oxydationsmittels entstehen - bei 182 in Gegenwart von Bleitetraacetat (s. Schema 60), bei 194 in Gegenwart überschüssiger Nitrosoverbindung (108) (s. Schema 66) oder von Quecksilberoxid (s. Abschnitt 9.1.). Diese Gemeinsamkeiten der Bildungsbedingungen müssen jedoch nicht bedeuten, dass sich die beiden Produkttypen (182 bzw. 194) auf die gleiche Weise bilden, vielmehr müssen zwei Reaktionswege in Betracht gezogen werden (s. Schema 68): Nach Weg (a) würde das Oxydationsmittel die Hydrazine E zu den entsprechenden Amino-nitrenen F oxydieren, welche sich dann an die Nitrosoverbindung (108) zu den Triazen-oxiden G addieren könnten; nach Weg (b) würde sich das Hydrazin zunächst an die elektrophile Nitrosofunktion von

108 zu einem Hydroxyltriazan I addieren, das entweder direkt zum Triazenoxid G oxydiert (Variante (b.1.)) oder erst zu einem intermediären Triazen I dehydratisiert⁵³⁾ (Variante (b.2.)) und von da aus zum Triazenoxid G oxydiert werden könnte.

Schema 68:

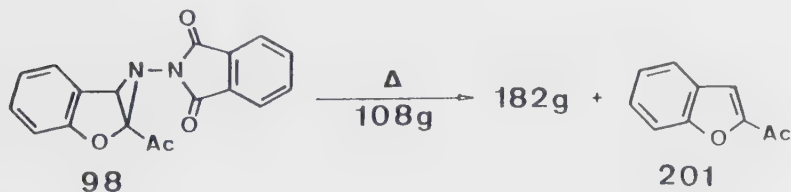


Die 2-Phthalimido-diazen-1-oxide (182) bilden sich - wie im Kapitel 8 schon vorausgesetzt - nach Weg (a) des Schemas 68, denn 1) ist es bekannt, dass 1,1-disubstituierte Hydrazine E durch Bleitetraacetat in einer relativ raschen Reaktion zu Amino-nitrenen F oxydiert werden [14] [44] [66], also auch in unseren Versuchen (s. Abschnitt 8.1.) aus N-Aminophthalimid (97) das Phthalimido-nitren (90) generiert worden sein dürfte; 2) entstehen die Produkte 182 auch mit Nitrosoverbindungen (108), wenn das Nitren 90 auf andere Weise, d.h. nicht durch Oxydation von 97, gebildet wird: Thermolyse des Aziridins 98 in siedendem 1,2-Dichloräthan (83°), wobei bekanntlich Phthalimidonitren (90) freigesetzt wird [103], ergab in Gegenwart

53) Vergleiche die Mills-Reaktion von primären aromatischen Aminen und Arylnitrosoverbindungen (108, R = Aryl) zu 1,2-Diaryl-diazenen (107, R = Aryl) [60], in der vermutlich intermediär Hydroxylhydrazine auftreten.

des unter diesen Bedingungen thermisch monomerisierten Nitrosocyclohexans (108g) [171] das auch bei oxydativer Erzeugung des Nitrens 90 erhaltene Diazenoxid 182g (s. Tab. 10 und Schema 60) in 23% Ausbeute (s. Schema 69) neben 2-Acetylbenzofuran (201) [170]; und 3) findet keine Reaktion zwischen N-Aminophthalimid (97) und Nitrosobenzol (108a) (im Ueberschuss oder äquimolar in Gegenwart von Quecksilberoxid, d.h. unter den zu 194 führenden Reaktionsbedingungen) statt. In verschiedenen Lösungsmitteln (Dichlormethan, Aethanol oder Dioxan) bei Temperaturen zwischen 0° und 100° wurden immer nur die Ausgangsverbindung 97 neben nicht weiter untersuchten Zersetzungsprodukten von 108a quantitativ zurückgewonnen [170].

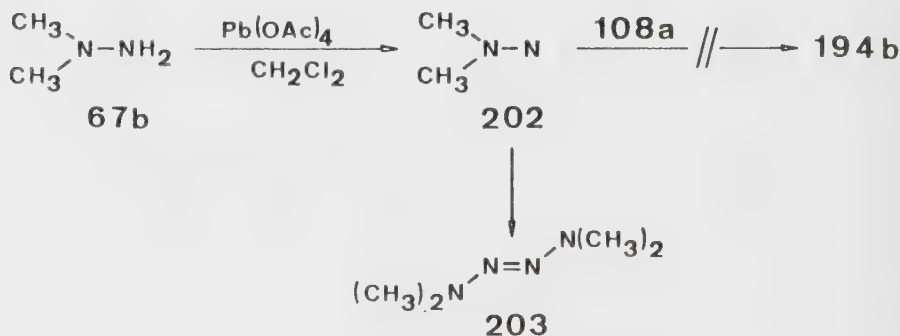
Schema 69:



Die Reaktion von 1,1-Diaryl- oder 1,1-Dialkylhydrazinen (67, R', R" = Aryl oder Alkyl) mit Nitrosoverbindungen (108) zu den Triazenoxiden 194 verläuft dagegen anscheinend nicht nach Weg (a) des Schemas 68, denn Bleitetraacetat-Oxydation von 1,1-Dimethylhydrazin (67b) in Gegenwart von Nitrosobenzol (108a), d.h. unter den mit dem Hydrazin 97 zu 182a führenden Bedingungen, ergab kein Triazenoxid 194b, sondern nur 40% 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetrazen (203) als ein typisches Folgeprodukt des intermediären Dimethylamino-nitrens (202) [14] (s. Schema 70),

das sich offensichtlich nicht an die Nitrosoverbindung 108a addiert.

Schema 70:



Wir sehen stattdessen für die Bildung der Triazenoxide 194 aus den Hydrazinen 67 und Nitrosoverbindungen (108) den Weg (b) des Schemas 68 als wahrscheinlicher an, und zwar in der Variante (b.1.), denn Versuche, das als Zwischenprodukt der Variante (b.2.) postulierte 3,3-Dimethyl-1-phenyl-triazen (195, R = H) durch Nitrosobenzol, Quecksilberoxid oder auch meta-Chlorperbenzoesäure (vgl. [194]) zum Triazenoxid 194b zu oxydieren, blieben ohne Erfolg. Gegen den Weg (a) des Schemas 68 als Mechanismus der zu den Triazenoxiden 194 führenden Reaktion spricht auch die Tatsache, dass weder beim Einsatz von 3 Moläquivalenten Nitrosoverbindung (108) noch in Gegenwart von Quecksilberoxid die den jeweils eingesetzten Hydrazinen 67 entsprechenden 2-Tetrazene unter den Produkten beobachtet wurden. Bei der Reaktion von 108f mit 1,1-Diphenylhydrazin (67a) wurde das nicht ins Produkt 194d eingebaute Hydrazin 67a unverändert zurückgewonnen.

10. 1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxide (183)⁵⁴⁾

Ueber die Addition von Nitrenen an Nitrosamine (108, $R = NR'_2$) oder Nitrite (108, $R = OR'$) ist bisher nichts bekannt. Wir haben daher versucht, oxydativ erzeugtes Phthalimido-nitren (90) auch an diese beiden Substrattypen mit N,O-Doppelbindungen zu addieren, wobei der Abklärung von Konstitution und Konfiguration möglicherweise entstehender, strukturell neuartiger Addukte und dem Studium ihrer Reaktivität im Vergleich zu derjenigen der Addukte des Nitrens 90 an C-Nitrosoverbindungen (108, $R = \text{Aryl}$ oder Alkyl) (s. Kapitel 8) besonderes Interesse zukommt.

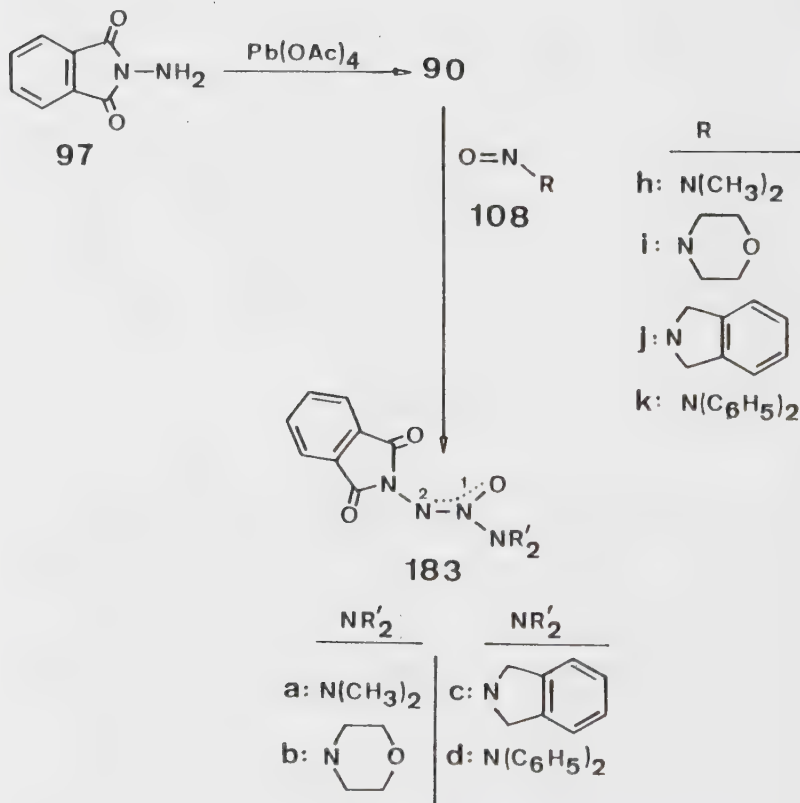
10.1. Addition von Phthalimido-nitren (90) an Nitrosamine (108, $R = NR'_2$)

Bei der Bleitetraacetat-Oxydation von N-Aminophthalimid (97) in Gegenwart äquimolarer Mengen von Nitrosaminen (108, $R = NR'_2$) erhielten wir 1:1-Addukte des Nitrens 90 und der Nitrosoverbindungen 108h-k, welchen wir aufgrund ihrer Spektraleigenschaften (s. Tabelle 15), ihrer Reaktionen (s. Abschnitt 10.3.-10.5.) und der Röntgen-Strukturanalyse des Addukts von 90 an Dimethylnitrosamin (108h) [177] die Struktur von (Z)-1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxiden (183) zuordnen. Die Ausbeuten der Addukte an die aliphatisch substituierten Nitrosamine 108h-j betragen 69-78%, während das Addukt an Diphenylnitrosamin (108h) nur in 7% Ausbeute isoliert werden konnte (s. Tabelle 15).

Die Komposition der Addukte von 90 an 108 ($R = NR'_2$) folgt aus den Elementaranalysen und den Massenspektren, die allerdings bei 183a-c als Pik höchsten m/e -Wertes nicht den des Molekular-Ions, sondern nur den von $[M - O]^+$ aufweisen. Bei 183d tritt im MS. ein schwacher Pik des Molekular-Ions gefolgt von einem $[M - OH]^+$ entsprechenden Pik auf. Ansonsten sind die Massenspektren aller Addukte 183 im wesentlichen bestimmt durch Pike, die einerseits als solche

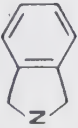
⁵⁴⁾ Veröffentlicht in [195].

Schema 71:



wieder abgespaltener Nitrosamine (108, $\text{R} = \text{NR}'_2$) und andererseits als Folgefragmente des Nitrens 90 interpretiert werden können [195]. Dieses Fragmentierungsmuster hat seine Analogie im massenspektrometrischen Zerfall von 1-Aryl- bzw. 1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxiden (182, $\text{R} = \text{Aryl}$ bzw. Alkyl) in das Nitren 90 und die entsprechende C-Nitrosoverbindung (108, $\text{R} = \text{Aryl}$ bzw. Alkyl) (s. Abschnitt 8.1. und [170]) sowie von 1-Phthalimido-azimininen (111, $\text{R} = \text{Aryl}$ oder Alkyl) in 90 und entsprechende 1,2-Diazene 107 [122]. Das bei allen Addukten 183a-d gleich-

Tabelle 15. (Z)-1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxide (183) durch Addition von Phthalimido-nitren (90) an Nitrosamine (108, $R = NR'_2$)

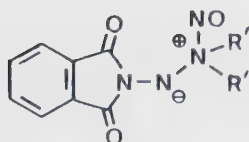
Produkt	NR'_2	Ausbeute	Smp. a)	UV, a)	1H -NMR, c)
<u>183a</u>	$N(CH_3)_2$	78%	170-172°	263/13500 240/16200 ^e 218/31100	8,0-7,6/symm. m, 4 H ^d 3,46/s, 6 H ($N(CH_3)_2$)
<u>183b</u>		69%	182-183°	262/11700 240/16200 ^e 220/29600	8,0-7,6/symm. m, 4 H ^d 3,81/s, 8 H ($2 \times (CH_2)_2$)
<u>183c</u>		77%	220-222°	271/12700 264/14600 240/12700 ^e 218/30500	8,0-7,6/symm. m, 4 H ^d 7,31/s, 4 H (4 Aryl-H) 5,20/s, 4 H ($2 \times CH_2N$)
<u>183d</u>	$N(C_6H_5)_2$	7%	131-132°	287/9500 ^d 240/22310 ^d 219/34690	7,9-7,5/symm. m, 4 H ^d 7,5-7,3/m, 10 H (2×5 Phenyl-H)

a) Alle Produkte 183a-d zersetzen sich beim Schmelzen unter Gasentwicklung; b) In C_2H_5OH : nm/ε; c) 60 MHz, $CDCl_3$; **δ** in ppm/Multiplizität, Anzahl Wasserstoffatome; d) Phthal-H; e) Schulter.

artige massenspektrometrische Zerfallsmuster verweist sie in dieselbe Konstitutionsklasse. Dies geht auch aus der weitgehenden Aehnlichkeit ihrer UV.- und ^1H -NMR.-Spektren hervor (s. Tabelle 15).

Für die Konstitution der Addukte 183 folgt einerseits aus den ^1H -NMR.-Spektren (s. Tab. 15) im symmetrischen 4-Protonenmultiplett bei $\delta = \text{ca. } 8,0\text{--}7,6 \text{ ppm}$ und aus den IR.-Spektren (s. [195]) mit Banden bei ca. 1780 (mittelstark) und 1730 (stark) cm^{-1} , dass die Phthalimidogruppe des Nitrens 90 ohne Umlagerung in die Addukte eingebaut worden ist, und andererseits - ebenfalls aus den ^1H -NMR.-Spektren (s. Tab. 15) - , dass die Kohlenstoffsubstituenten R' der Nitrosamine (108, $\text{R} = \text{NR}'_2$) unverändert in den Addukten 183 vorliegen. Die Addition muss also durch Ausbildung einer neuen N,N- oder N,O-Bindung zwischen dem Nitren-Stickstoffatom von 90 und einem der Heteroatome von 108 ($\text{R} = \text{NR}'_2$) erfolgt sein. Der massenspektrometrische Verlust eines Sauerstoffatoms aus dem Molekular-Ion (s. oben) deutet auf das Vorliegen eines semipolar oder auch eines doppelt an ein Stickstoffatom gebundenen Sauerstoffatoms⁵⁵⁾ in 183 hin und schliesst damit eine N,O-verknüpfende Addition des Nitrens 90 an die Nitrosamine (108, $\text{R} = \text{NR}'_2$) aus. N,N-Verknüpfung könnte durch Addition des Nitrens 90 an die Nitrosfunktion von 108 ($\text{R} = \text{NR}'_2$) zu 183 oder aber auch durch Addition an die Aminofunktion von 108 ($\text{R} = \text{NR}'_2$) zu einem N,N-Ylid 204 führen.

55) Vergleiche die Massenspektren von N-Oxiden [196], von 1,2-Diaryl-diazenoxiden (116, $\text{R} = \text{Aryl}$) [197], von aromatischen Nitroverbindungen [198] sowie von C- und N-Nitrosoverbindungen (108) [199], die bei einer Reihe von Beispielen neben anderen Fragmentierungswegen auch solche zeigen, die durch Verlust eines Sauerstoffatoms aus dem Molekular-Ion eingeleitet werden.



204

Die Konstitution 204 kann für die Addukte des Nitrens 90 an die aliphatisch substituierten Nitrosamine 108h-j durch ihre $^1\text{H-NMR}$.-Spektren (s. Tabelle 15) ausgeschlossen werden, da die Signale der α -Protonen der Gruppen R' am Aminosubstituenten von 183 ziemlich genau in der Mitte der Resonanzpositionen der beiden auf der NMR.-Zeitskala nicht äquivalenten Gruppen R' in den Nitrosaminen (108, $\text{R} = \text{NR}'_2$) liegen, während man bei 204 für die Gruppen R' , die an ein formal positiv geladenes Stickstoffatom gebunden wären, deutliche Verschiebungen der $^1\text{H-NMR}$.-Signale nach tieferem Feld im Vergleich zu denen entsprechender Reste R' in den Nitrosaminen (108, $\text{R} = \text{NR}'_2$) zu erwarten hätte⁵⁶⁾. Bei 183b absorbieren alle 8 Wasserstoffatome des Morpholinrings als Singulett bei $\delta = 3,81$ ppm, d.h. der abschirmende Effekt des Ringsauerstoffatoms auf die benachbarten Methylenprotonen ist genau so gross wie derjenige des Ringstickstoffatoms mit der daran gebundenen $\text{N(O)N-Phthalimidogruppe}$. Auch im $^1\text{H-NMR}$.-Spektrum des N-Nitromorpholins tritt nur ein Resonanzsignal für alle 8 Wasserstoffatome auf (in CDCl_3 bei $\delta = 3,81$ ppm) [201]. Damit zeigt sich aufs Neue die weitgehende Vergleichbarkeit der Phthalimido-N-Gruppe mit einem an ein Stickstoffatom gebundenen Sauerstoffatom (s. Abschnitt 6.2. und

56) Vergleiche die Resonanzpositionen der Methylgruppen von Trimethylamin ($\delta = 2,18$ ppm) und von Trimethylamin-N-nitro-imin ($\delta = 3,52$ ppm) [200].

8.1. und die dort angegebene Literatur).

Endgültige Sicherung der Konstitution 183 für die Addukte des Nitrens 90 an Nitrosamine (108, $R \approx NR'_2$) brachte eine Röntgen-Strukturanalyse von 183a [177], aus der zudem für kristallines 183a die (Z)-Konfiguration bezüglich der N(1), N(2)-Bindung folgte. Die Einfachheit des 1H -NMR.-Spektrums von 183a (s. Tab. 15) spricht dafür, dass auch in Lösung nur ein Stereoisomeres, und zwar dasjenige mit (Z)-Konfiguration, vorliegt - oder aber, dass ein auf der NMR.-Zeitskala rasches Gleichgewicht zwischen beiden bezüglich der N(1), N(2)-Bindung möglichen Stereoisomeren von 183 besteht. Die letztere Möglichkeit schliessen wir aus, da (E)-1-Phenyl-2-phthalimido-diazen-1-oxid (188a) eine bemerkenswert hohe Barriere der thermischen Stereoisomerisierung in sein (Z)-Isomer 182a aufweist (s. Abschnitt 8.2.) [170] und da man bei Ersatz einer Aryl- durch eine Aminogruppe in 182/188 ($R = \text{Aryl}$) unabhängig vom Mechanismus der Stereoisomerisierung (planare Inversion von N(2) oder Rotation um die N(1), N(2)-Bindung) eine noch höhere Barriere erwarten sollte [33].

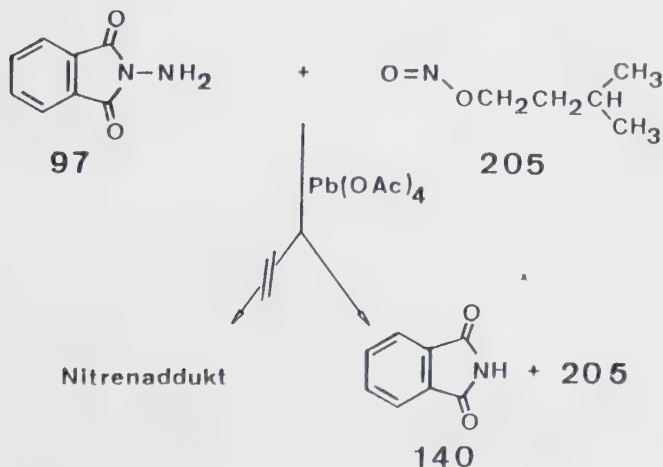
Wir nehmen weiterhin auch für die übrigen drei Addukte 183b-d gleichermassen die (Z)-Konfiguration an, da ihre IR.- und UV.-Spektren (s. [195] und Tab. 15) sehr ähnlichen von 183a sind. An den UV.-Spektren von 183a-d (s. Tab. 15) fällt auf, dass sie neben einem Maximum bei 262-271 nm (bei 183a-c) bzw. 287 nm (beim Diphenylaminosubstituierten 183d) allesamt eine Schulter bei 240 nm aufweisen. Eine gleichartige Schulter tritt auch in den UV.-Spektren von (Z)-1-Aryl- und (Z)-1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxiden (182, $R = \text{Aryl}$ bzw. Alkyl) auf, nicht aber in den Spektren der jeweiligen (E)-Isomeren (s. Tab. 10 und 13). Es ist möglich, jedoch durch die erwähnte Parallelität nicht bewiesen, dass eine solche UV.-Schulter bei 240 nm ein Charakteristikum der (Z)-Konfiguration bei 2-Phthalimido-diazen-1-oxiden (182 bzw. 183) ist. Eine Ueberprüfung der Gültigkeit dieser Vermutung anhand der

UV.-Spektren von (E)-Isomeren von 183 war nicht möglich, da Versuche zu photochemischen Stereoisomerisierung der (Z)-konfigurierten Amino-diazenoxide 183 im Unterschied zu Aryl-diazenoxiden 182 (R = Aryl) (s. Abschnitt 8.2.) nicht erfolgreich waren (s. Abschnitt 10.3.).

10.2. Versuch zur Addition von 90 an ein Nitrit (108,
R = OR')

Bleitetraacetat-Oxydation von N-Aminophthalimid (97) in Gegenwart von (3-Methyl-butyl)-nitrit (205) unter den gleichen Bedingungen wie bei der Oxydation von 97 in Gegenwart von C- und N-Nitrosoverbindungen (108, R = Aryl oder Alkyl (s. Abschnitt 8.1.) bzw. R = NR'₂ (s. Abschnitt 10.1.)) ergab nach dem ¹H-NMR.-Spektrum des Rohproduktes kein Addukt des Nitrens 90 an 205 (Schema 72). Chromatographische Aufarbeitung ergab lediglich das als Hauptprodukt der Reaktion von Phthalimido-nitren (90) mit dem Aminoimid 97 resultierende Phthalimid (140) (vgl. Schema 26) [66].

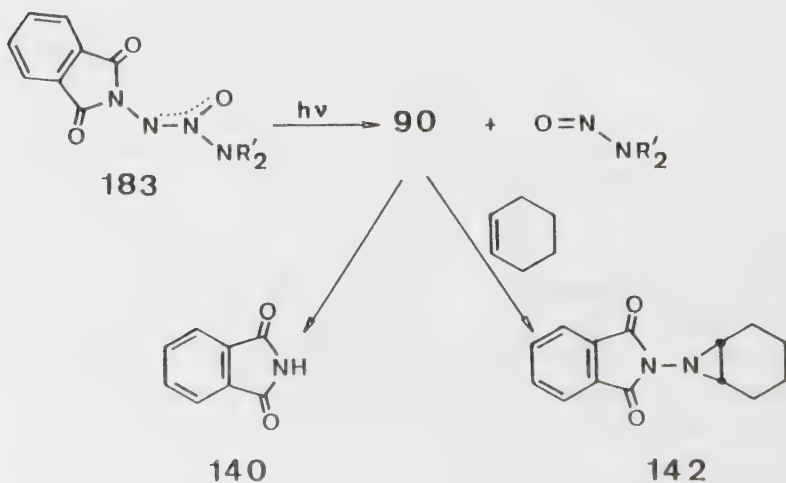
Schema 72:



10.3. Photolyse von (Z)-1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxiden (183)

(Z)-1-Aryl- und (Z)-1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxide (182, R = Aryl bzw. Alkyl) lassen sich mit UV.-Licht oberhalb 300 nm ins photostationäre Gleichgewicht mit den entsprechenden (E)-Isomeren bringen (s. Abschnitt 8.2.). Bestrahlung von 183a und 183b mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe durch ein Pyrexglasfilter ergab nach den unveränderten $^1\text{H-NMR.}$ -Signalen der Aminosubstituenten R' in den Photorohprodukten zu schliessen keine Stereoisomerisierung im Rahmen der $^1\text{H-NMR.}$ -spektroskopischen Erfassbarkeit. Stattdessen fand nach 60minütiger Bestrahlung Photofragmentierung in das entsprechende Nitrosamin 108h bzw. 108i und Phthalimid (140) im Ausmass von etwa 15% statt (s. Schema 73), wobei Phthalimid (140) als Folgeprodukt von im ersten Schritt der Photofragmentierung abgespaltenem Phthalimido-nitren (90) anzusehen ist. (vgl. Abschnitt 6.5. und 8.3.). Bei Bestrahlung mit UV.-Licht unterhalb 300 nm wird die Photofragmentierung beschleunigt, und das postulierte Nitren 90 lässt sich durch Cyclohexen in Form des bekannten Aziridins 142 zu 40% abfangen.

Schema 73:



Die Photofragmentierung der 1-Amino-diazenoxide 183 ist ganz analog derjenigen von 1-Aryl- bzw. 1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxiden (182, R = Aryl bzw. Alkyl) (vgl. Abschnitt 8.3.) in das Nitren 90 und die entsprechende Nitrosoverbindung 108 (R = Aryl bzw. Alkyl) und wird vermutlich hier wie dort durch photochemische Anregung des Phthalimidochromophors induziert. In den UV.-Spektren der 1-Amino-diazenoxide 183 ist zwar nicht erkennbar, ob die Phthalimidogruppe und die 1-Amino-diazenoxid-Funktion separate Chromophore bilden⁵⁷⁾, jedoch ergab die Röntgen-Strukturanalyse von 183a [177] eine Phthalimido,N(1)-Einfachverbindungs-länge von 1,40 Å sowie eine Verdrillung der Phthalimidoebene gegenüber der Ebene aus den Atomen der Diazenoxidgruppe und der an sie gebundenen Nachbaratome um etwa 90°, d.h. es besteht keine Konjugation zwischen diesen beiden ungesättigten Teilstrukturen.

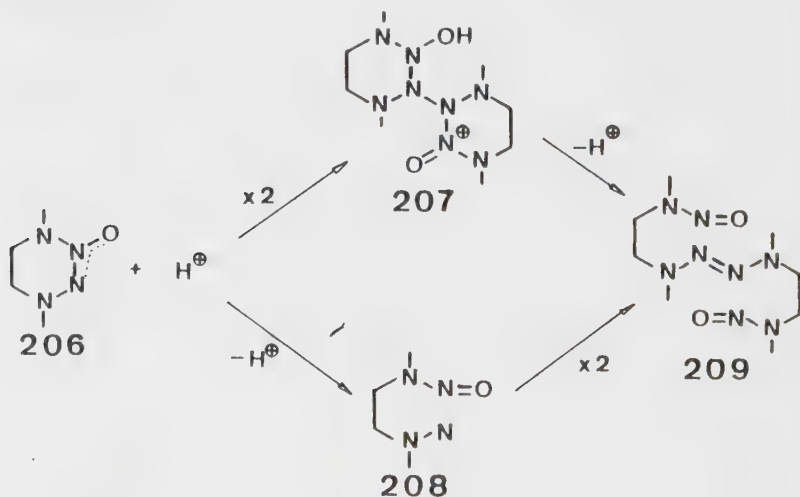
10.4. Säurekatalysierte Fragmentierung von 1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxiden (183)

Die 1-Amino-diazen-oxide 183 lassen sich auch als 4,4-Phthaloyl-2-tetrazen-2-oxide auffassen, wenn man die Stickstoffatome des Imido- und des Aminosubstituenten als endständige Glieder einer vier Stickstoffatome umfassenden Kette betrachtet. 2-Tetrazen-2-oxide sind bisher nur in der cyclischen Form von 1,4,5,6-Tetrahydro-v-tetrazin-2-N-oxiden (206) bekannt [202]. Die Verbindungen

57) In den UV.-Spektren von (Z)-1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxiden (182, R = Alkyl) war eine Schulter bei 295 nm als Ueberlagerung einer langwelligeren 1-Alkyl-diazen-1-oxid-Endabsorption und eines Maximums des Phthalimidochromophors interpretiert und das letztere für die schon mit UV.-Licht oberhalb 300 nm in grösserem Ausmass eintretende Photofragmentierung von 182 (R = Alkyl) verantwortlich gemacht worden (s. Abschnitt 8.3.).

206 erleiden unter dem Einfluss von Säuren und anderen Elektrophilen eine interessante, dimerisierende Umlagerung zu Bisnitrosamino-2-tetrazenen (209), für die eine elektrophile Addition von 206 an dessen konjugate Säure (Protonierung am Sauerstoffatom) via 207 oder Dimerisierung des intermediären Aminonitrens 208 als Mechanismen in Betracht gezogen wurden (s. Schema 74); der letztere Weg via 208 erschien wegen negativer Abfangversuche als weniger wahrscheinlich [202].

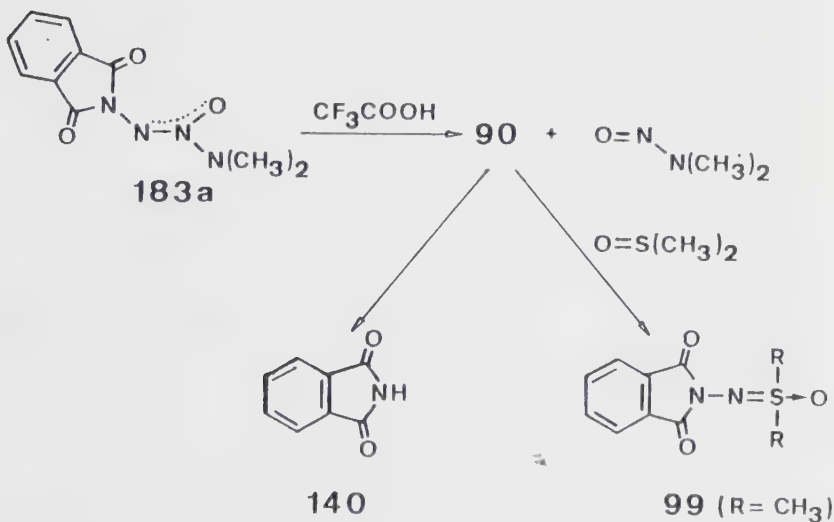
Schema 74:



Bei Versuchen zur chromatographischen Reinigung der 1-Amino-diazen-1-oxide 183 an (saurem) Kieselgel hatten wir Zersetzung unter Gasentwicklung beobachtet und neben Nitrosaminen (108, $R = NR'_2$) Phthalimid (140) erhalten. Die gleichen Produkte bilden sich auch in $CDCl_3$ -Lösungen von 183 in Gegenwart von Trifluoressigsäure, wobei sich die Zersetzung bequem 1H -NMR.-spektroskopisch verfolgen lässt. Da sich Phthalimid (140) bei der Zersetzung von Addukten des Phthalimido-nitrens (90) oft als Stabilisierungsprodukt des abgespaltenen Nitrens 90

bildet (vgl. Abschnitt 6.5., 8.3. und 10.3.), haben wir versucht, das Nitren 90 durch Bildung eines säurebeständigen Derivates bei der protischen Zersetzung von 183a abzufangen. In der Tat bildet sich das bekannte N-Phthalimido-sulfoximin 99 ($R = CH_3$) [102] zu 96% neben 86% Dimethylnitrosamin (108h), wenn man 183a in Dichlormethan und Dimethylsulfoxid mit Trifluoressigsäure behandelt (s. Schema 75). Bei den "2-Tetrazen-2-oxiden" 183 findet also säurekatalysiert eine der dimerisierenden Umlagerung von 1,4,5,6-Tetrahydro-v-2-N-oxiden (206) ganz analoge Fragmentierung statt, die bei 183 als Primärprodukt ein Aminonitren, nämlich 90, neben dem entsprechenden Nitrosamin (108, $R = NR'_2$) liefert.

Schema 75:



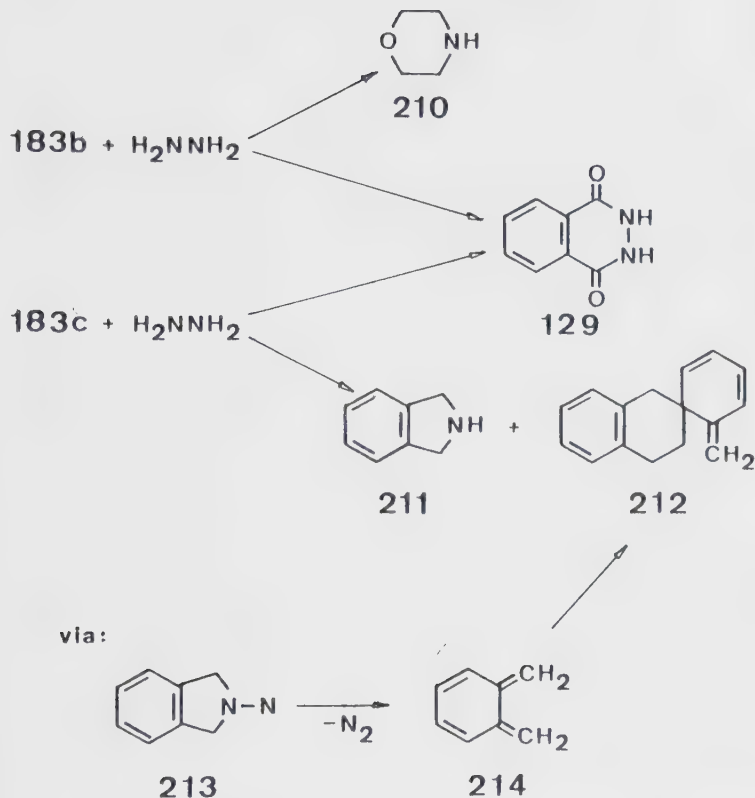
10.5. Aminonitrene bildende Fragmentierungen von 1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxiden (183)

Die Phthalimidogruppe lässt sich unter besonders milden Bedingungen im Zweiphasensystem Hydrazin/Aether in eine primäre Aminogruppe überführen [137]. Im Falle der 1-Aryl- bzw. 1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxide (182, R = Aryl bzw. Alkyl) liessen sich jedoch auf diese Weise die primären Aminoprodukte nicht gewinnen, sondern nur entsprechende Hydroxylamine nach Verlust von N₂ (s. Abschnitt 8.5.). Für den Fall einer gleichartigen Reaktion der 1-Amino-diazenoxide 183 waren die 2,2-disubstituierten Derivate 219 des noch unbekannten Hydroxylhydrazins zu erwarten.

Hydrazinolyse des Morpholino-diazenoxids 183b ergab jedoch neben quantitativer Bildung von N,N'-Phthaloylhydrazin (129) 94% Morpholin (210), während gleichartige Behandlung des Dihydroisoindolo-diazenoxids 183c neben dem Hydrazin 129 nur 60% Dihydroisoindol (211) und daneben 30% eines Kohlenwasserstoffs lieferte, der sich nach Vergleich seines ¹H-NMR.- und IR.-Spektrums mit publizierten Daten [203] als Spirodimer 212 von o-Chinodimethan (214) erwies (s. Schema 76). 212 ist das wichtigste Endprodukt der Fragmentierung von Dihydroisoindolo-nitren (213) in N₂ und o-Chinodimethan (214) unter energetisch milden Bedingungen [204] (s. Schema 76). Es lag daher nahe, auch bei der Hydrazinolyse von 183c das Nitren 213 als Zwischenprodukt in Betracht zu ziehen.

Zwei alternative Wege zur Rationalisierung der Bildung eines Aminonitrens wie 213 bei der Hydrazinolyse von 1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxiden (183) finden sich im Schema 77, das zugleich mögliche Wege für die Bildung der sekundären Amine 210 bzw. 211 aus 183b bzw. 183c angibt: (a) Das Bisnukleophil Hydrazin öffnet hintereinander die beiden Imidbindungen von 183, zunächst intermolekular zu 215 und dann intramolekular unter Abspaltung von N,N'-

Schema 76:



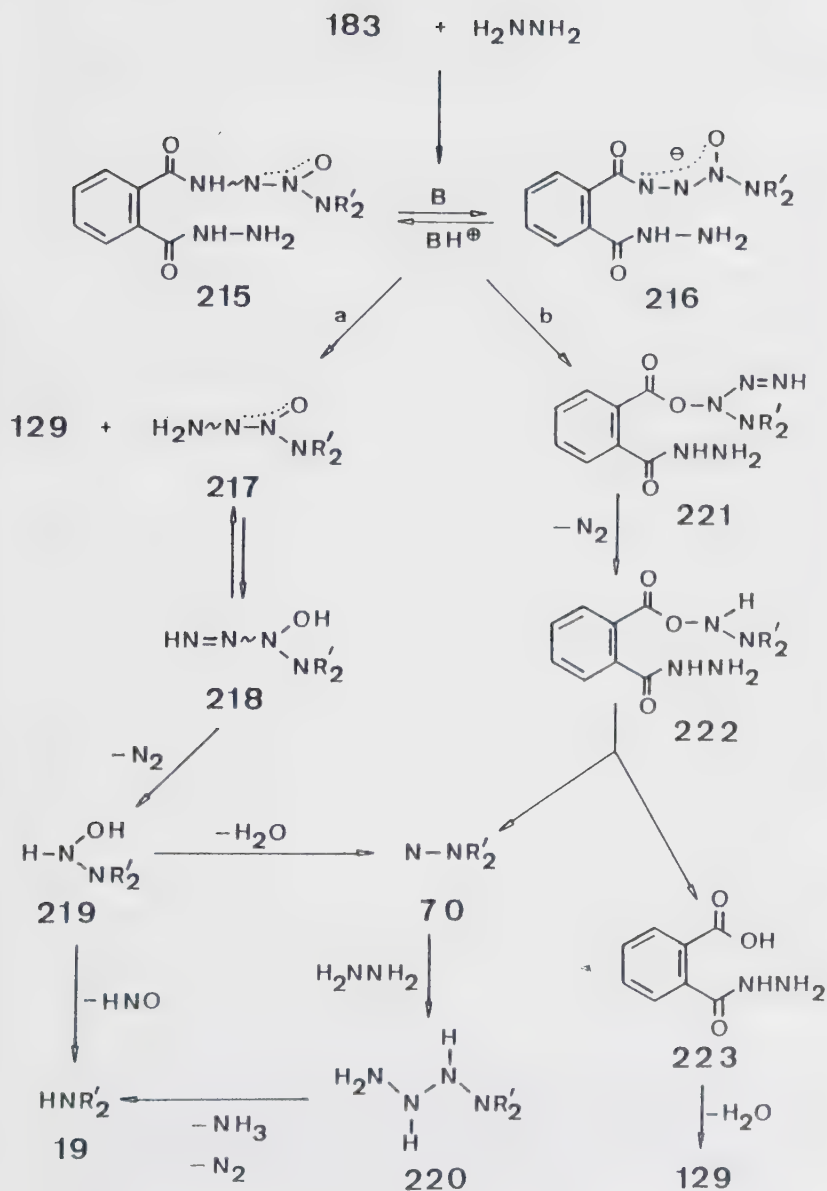
Phthaloylhydrazin (129). Dadurch entstünde - analog zu dem für die Hydrazinolysen von 1-Aryl- bzw. 1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxiden (182, R = Aryl bzw. Alkyl) formulier-

ten Mechanismus (s. Abschnitt 8.5.) - ein disubstituier-
tes 2-Tetrazen-2-oxid (217), dessen Tautomeres 218 N_2 ver-
lieren und intermediär ein 2,2-disubstituiertes 1-Hydroxyl-
hydrazin (219) liefern würde. α -Elimination von Wasser
würde zu Aminonitrenen (70) führen, welche entweder frag-
mentieren (vgl. Schema 76) oder durch Insertion in das
im Ueberschuss vorhandene Hydrazin über ein intermediäres
Tetrazan 220 nach Tautomerisierung sowie N_2 - und NH_3 -Ver-
lust zu sekundären Aminen (19) reagieren könnten. 19 könn-
te auch direkt aus dem Hydroxylhydrazin 219 durch Abspal-
tung von HNO in Konkurrenz zur nitrenbildenden Wassereli-
mination entstehen.

Im Weg (b) des Schemas 77 führt ein intramolekularer nukleo-
philer Angriff des Sauerstoffatoms der Tetrazenoxid-Funktion
von 215 oder deren konjugater Base 216 (wobei Hydrazin die
deprotonierende Spezies wäre) unter Umlagerung der Tetra-
zen-2-oxid-Funktion zu einem O-Acylderivat 221 des 3-
Hydroxy-1-tetrazens, aus dem unter N_2 -Verlust ein O-
Acylderivat 222 des Hydroxylhydrazins 219 resultiert. α -
Elimination von Phthalsäuremonohydrazid (223) liefert Ami-
nonitrene (70), welche dann wie beim Weg (a) besprochen
fragmentieren bzw. mit Hydrazin zu sekundären Aminen (19)
weiterreagieren. Phthalsäuremonohydrazid (223) cyclisiert
im Reaktionsmilieu oder bei der sauren Aufarbeitung zum
 N,N' -Phthaloylhydrazin (129) (vgl. [205]).

Die beiden Wege des Schemas 77 lassen sich unterscheiden,
wenn man statt des Bisnukleophils Hydrazin ein Mononukleo-
phil einsetzt, denn dann sollte der Weg (a) einem 215 ent-
sprechenden Primärprodukt der nukleophilen Imidringöffnung
versperrt sein. Stattdessen könnte ein nach Weg (b) dem
O-Acylderivat 222 entsprechendes Zwischenprodukt entste-
hen, das ein an nur einer der Carboxylgruppen der Phthal-
säure derivatisiertes Produkt eliminieren würde. Arbeitet
man zudem in einem Lösungsmittel, in dem Aminonitrene (70)
keine der Reaktion mit Hydrazin analoge Insertionsreaktion

Schema 77:



(s. Schema 77) eingehen⁵⁸⁾, so wäre dem zugleich mit der Elimination eines Phthalsäure-monoacyl-Derivates entstehenden Aminonitren (70) der Weg zum sekundären Amin (19) verschlossen, so dass vermehrt Fragmentierung oder andere für Aminonitrene (70) typische Folgereaktionen (s. [14]) zu erwarten wären.

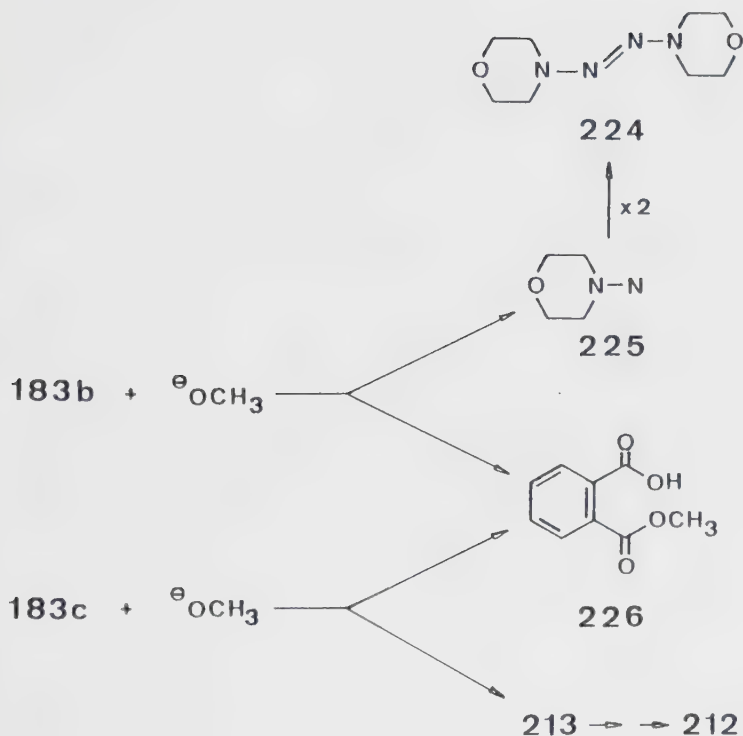
Wir haben daher die 1-Amino-diazenoxide 183b und 183c bei Raumtemperatur mit Natriummethylat in Dioxan/Methanol behandelt (s. Schema 78) und erhielten in beiden Reaktionen Phthalsäuremonomethylester (226) als das nach Weg (b) erwartete Monoderivat der Phthalsäure in 93% bzw. 83% Ausbeute sowie aus 183b 71% des als Dimerisierungsprodukt des Morpholino-nitrens (225) bekannten 1,2-Bismorpholino-diazens (224) [206] bzw. aus 183c nun 62% des Kohlenwasserstoffs 212 als Folgeprodukt von intermediärem Dihydroisoidindolo-nitren (213) (vgl. Schema 76).

Weiterhin im Einklang mit den zu Weg (b) des Schemas 77 entwickelten Vorstellungen ist der Befund, dass Behandlung des Morpholino-diazenoxids 183b mit dem Mononukleophil Diäthylamin 84% N,N-Diäthyl-phthalsäuremonamid (229) sowie 78% Morpholin (210) ergab. Ausserdem isolierten wir noch zwei 2-Tetrazene, nämlich 38% Tetraäthyl-2-tetrazen (227) [67] und 20% 1,1-Diäthyl-4,4-(3-oxapentamethylen)-2-tetrazen (228), das anhand seiner Spektraleigenschaften identifiziert wurde (s. Schema 79).

Das sekundäre Amin 210 ist ein plausibles Folgeprodukt des intermediären Aminonitrens 225, das mit dem im Ueberschuss vorliegenden Diäthylamin zu einem Triazan 230 reagieren könnte - analog zu der im Schema 77 vorgeschlagenen Reak-

58) Lösungsmittel, mit denen Aminonitrene (70) offensichtlich nicht reagieren, sind Alkohole oder Wasser, denn in solchen Medien entstehen die gleichen, als für intermediäre Aminonitrene als typisch angesehenen Produkte wie in aprotischen Lösungsmitteln (s. [14]).

Schema 78:



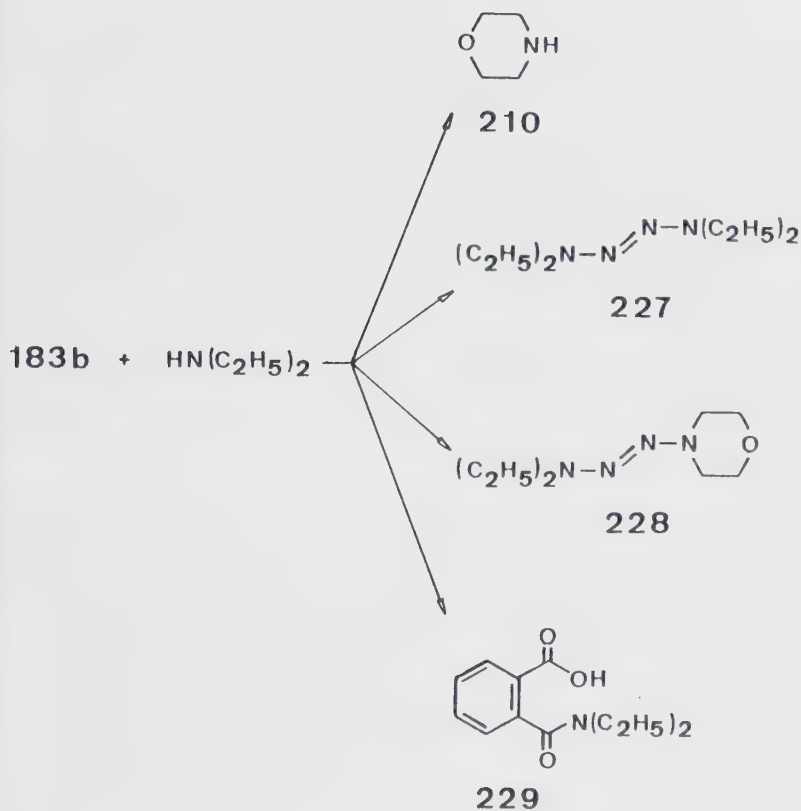
tion von Aminonitrenen (70) mit Hydrazin zu Tetrazenen (220). Das Triazan 230 kann nun anders als das weniger substituierte Tetrazan 220 nicht durch Tautomerisierung zu stabilen Produkten fragmentieren, wohl aber im Gleichgewicht mit Diäthylamino-nitren (231) und Morpholin (210) stehen. Wegen des gros-

sen Ueberschusses an Diäthylamin sind die Gleichgewichte des Triazans 230 mit Morpholino-nitren (225) und Diäthylamin einerseits und Diäthylamino-nitren (231) und Morpholin (210) andererseits vermutlich stark nach rechts verschoben (s. Schema 79), wodurch es zu relativ hohen Ausbeuten an Morpholin (210) und an Tetrazen 227, dem Dimeren des Nitrens 231, bzw. noch etwas Kupplungsprodukt 228 der beiden Nitrene 225 und 231 kommt, während das als weiteres Folgeprodukt von 225 noch mögliche 2-Tetrazen 224 (vgl. Schema 78) nicht oder nur in so geringer Menge gebildet wird, dass es sich der Isolierung entzog⁵⁹⁾.

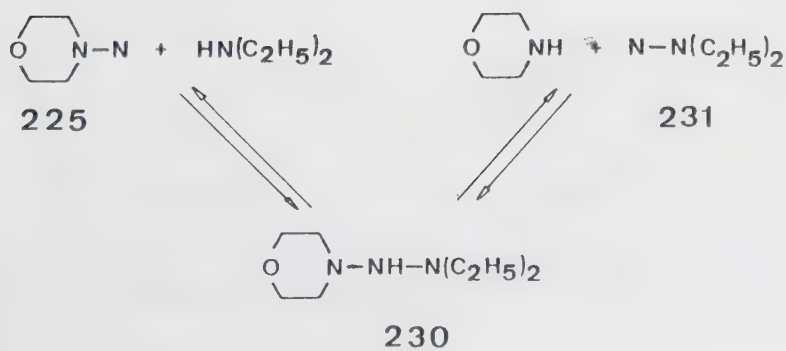
Die intermediäre Bildung von Morpholino- bzw. Dihydroisindolo-nitren (225 bzw. 213) bei der Hydrazinolyse von 183b und 183c sowie bei deren Reaktion mit Natriummethylat bedeutet, dass das in den 1-Amino-diazen-1-oxiden 183 ein semipolar gebundenes Sauerstoffatom tragende Stickstoffatom (N(1)) zusammen mit seinem Aminosubstituenten selektiv herausgeschält werden kann. Die Reaktion von 183b mit Diäthylamin zum Diäthylamino-nitren (231) impliziert das alleinige Herausschälen von N(1) aus 183 ohne irgendeinen seiner Substituenten.

59) Die 2-Tetrazene 224, 227 und 228 werden hier der Einfachheit halber als Dimerisierungsprodukte von Aminonitrenen (70) bezeichnet (vgl. [69]), obwohl auch andere Wege ihrer Bildung unter Beteiligung von 70 möglich sind, z.B. durch elektrophilen Angriff von 70 am carbonyloxysubstituierten Stickstoffatom von 222 oder dessen Analoga in den Reaktionen mit Methylat bzw. Diäthylamin.

Schema 79:



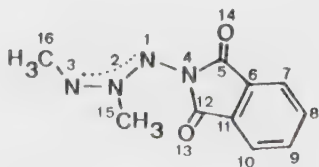
via:



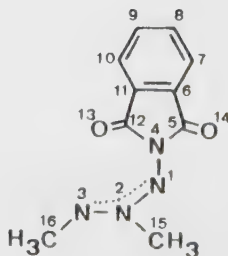
11. Strukturanalysen von Aziminen und Diazen-oxiden

Von den in dieser Arbeit beschriebenen Polyazaverbindungen mit neuartigen Gerüsten sind die 1-Phthalimido-azimine (111), die 1-Aryl- und 1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxide (182) und die 1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxide (183) gut kristallisierende Verbindungen. Es war daher möglich, die noch offen gebliebenen Aspekte der Strukturableitung⁶⁰⁾ durch Röntgen-Strukturanalyse zu klären und dabei zugleich einen Einblick in die molekularen Geometrien dieser Polyazaverbindungen zu gewinnen, nachdem es gelungen war, von den beiden Stereoisomeren des 2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimins (111a), von (Z)-1-Phenyl- und von (Z)-1-Dimethyl-amino-2-phthalimido-diazen-1-oxid (182a bzw. 183a) genügend grosse Einkristalle zu züchten.

Die Röntgen-Strukturanalysen von (1E,2Z)- und (1Z,2E)-111a [121] sowie von 182a und 183a [177] bestätigen, dass in allen Fällen ein coplanares, 1,3-dipolares Polynitren- bzw. Polynitren-oxid-Gerüst vorliegt, das bei den Aziminen 111a die drei Stickstoffatome der Aziminfunktion (N(1), N(2), N(3)) und die drei an sie gebundenen Nachbaratome (N(4), C(15), C(16)) und bei 182a und 183a die beiden Stickstoffatome (N(1), N(2)) und das Sauerstoffatom mit ihren nächsten Nachbaratomen (N(3) und C(15) bzw. N(3) und N(15)) umfasst.

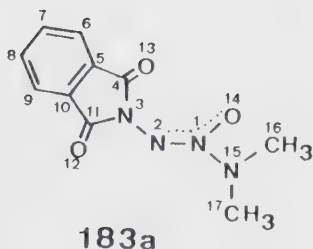
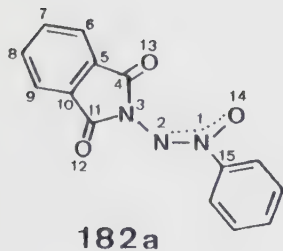


(1E,2Z)-111a



(1Z,2E)-111a

60) Die N(1),N(2)-Konfiguration von 111 und von 183 war nicht aus den Spektraldaten ableitbar (s. Abschnitt 6.2. und 10.1.).



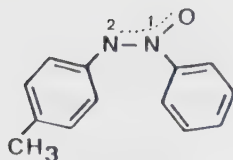
Das Azimingerüst 111 hat also zwei unmittelbar benachbarte diastereogene Zentren (N(1),N(2) und N(2),N(3)), die sich - vermutlich aus Spannungsgründen (s. Abschnitt 6.2.) - in ihrer Konfiguration derart wechselseitig beeinflussen, dass die (1E)- mit der (2Z)- und die (1Z)- mit der (2E)-Konfiguration verknüpft ist. Die Diazenoxide 182 und 183 besitzen jeweils nur ein diastereogenes Zentrum (N(1),N(2)), das in beiden Fällen bei der Bildung dieser Verbindungen die (Z)-Konfiguration annimmt. Bei 182a konnten wir zeigen, dass dies die thermodynamisch stabilere Konfiguration ist (s. Abschnitt 8.2.).

In allen vier durch Röntgen-Strukturanalyse untersuchten Verbindungen ist der in sich nahezu planare Phthalimido-substituent durch Torsion um die N(4),N(1)-Bindung (bei 111a) bzw. die N(3),N(2)-Bindung (bei 182a und 183a) gegenüber der Ebene der zentralen 1,3-dipolaren Funktion verdreht, und zwar bei (1E,2Z)-111a um 90° , bei (1Z,2E)-111a um 76° , bei 182a um 60° und bei 183a um 86° . Die Phthalimidogruppe scheint also - im Kristall - nicht mit

dem jeweiligen 1.3-Dipol konjugiert zu sein. Im Einklang damit finden sich in allen vier Verbindungen Bindungslängen zwischen dem Phthalimido-Stickstoffatom und dem benachbarten Azimin- bzw. Diazen-oxid-Stickstoffatom (N(1) bzw. N(2)), die einer N,N-Einfachbindung entsprechen (s. Tabelle 16)⁶¹⁾. Wegen dieser Bindungslänge, die vermutlich unabhängig von der Phase ist, also nicht nur im Kristall, sondern auch in Lösung von gleicher Grösse sein dürfte, hatten wir in den Abschnitten 6.2., 6.5., 8.3. und 10.3. die Phthalimidogruppe als vom jeweiligen 1.3-Dipol unabhängigen Chromophor bezeichnet und darin die Ursache für die Photolabilität der 1-Phthalimido-azine (111) und der 2-Phthalimido-diazen-1-oxide (182 und 183) gesehen.

Bei den Diazenoxiden 182a und 183a ist es von Interesse, dass beidemale die Substituenten an N(1), also die Phenylgruppe wie auch die Dimethylaminogruppe, Ebenen bilden, die nur wenig gegenüber der Diazenoxidebene verdrillt sind (die Phenylebene bei 182a um 5° und die Dimethylaminogruppe bei 183a um 7°). Wir sehen darin einen Hinweis auf konjugative Interaktion zwischen dem π -System des 1.3-Dipols und dem der Phenylgruppe in 182a, aber auch zwischen dem π -System der Diazenoxidfunktion und dem in dieses delokalisierten Extra-Elektronenpaar an N(15) in 183a. Die erwähnte π, π -Konjugation findet sich in den UV.-Spektren der verschiedenen 1-Aryl- und 1-Alkyl-Derivate von 182 bestätigt (s. Abschnitt 8.1.), hat jedoch keinen Effekt auf die Bindungslänge zwischen N(1) und C(15) in 182a (s. Tabelle 16), die einer Einfachbindung zwischen sp^2 -hybridisierten N- und C-Atomen entspricht⁶¹⁾. Ähnlich lange N,C-Bindungen wurden allerdings auch bei einem 1,2-Diaryl-diazen-oxid, nämlich 232, gefunden [30] (s. Tabelle 16), obwohl für diese Verbindungsklasse konjugative Wechselwirkung der Arylgruppen mit der Diazenoxidfunktion und durch sie hindurch miteinander durch

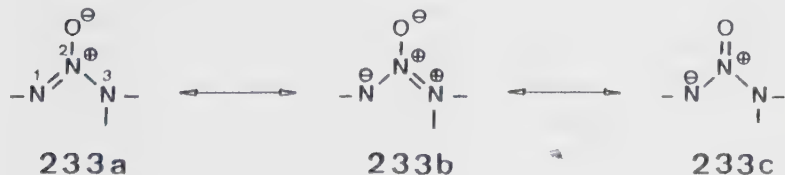
61) In Tabelle 16 sind die beobachteten Bindungslängen und die ihnen entsprechenden Bindungsordnungen n aufgeführt. Die Bindungsordnungen wurden mit Hilfe der in [7] angegebenen Tabelle für Bindungen zwischen sp^2 -hybridisierten N-, C- und O-Atomen berechnet.



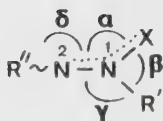
232

die UV.-Spektren belegt ist [124].

Die π, n -Konjugation in 183a schlägt sich dagegen unmittelbar in der molekularen Geometrie nieder, indem 1) N(15) mit seinen drei Nachbaratomen (C(16), C(17) und N(1)) nahezu coplanar ist (Summe der Bindungswinkel an N(15) = $358,1^\circ$ [177]) und 2) die Länge der N(1), N(15)-Bindung fast derjenigen einer Anderthalbbindung entspricht (s. Tabelle 16). Diese Befunde legen es nahe, die 1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxide (183) eher als 1-phthalimido-substituierte Beispiele von Triazen-2-oxiden (233) anzusprechen, bei denen die Grenzformeln 233b und 233c einen wesentlichen Beitrag zur Strukturbeschreibung zu leisten scheinen. Triazen-2-oxide (233) sind bisher nur in einem heterocyclischen Beispiel bekannt [207]. Weitere Untersuchung der Chemie dieser Polyazen-oxide dürfte von Interesse sein.



Azime und Diazen-oxide sind 1,3-Dipole, die durch die gemeinsame Formel 117 wiedergegeben werden können, wobei für 111a $X = \text{N-Phthalimido}$ und $R', R'' = \text{CH}_3$ bzw. für 182a und 183a $X = \text{O}$, $R' = \text{Phenyl}$ bzw. Dimethylamino und $R'' = \text{Phthalimido}$ ist.



117

Es ist nun von Interesse, zum Abschluss dieser Arbeit die Bindungslängen und Bindungswinkel in den 1,3-Dipolen 111, 182 und 183 zu vergleichen und auch noch das einzige bisher mit zuverlässlichen Strukturdaten kristallographisch erfasste 1,2-Diaryl-diazen-oxid 232 [30] ($\hat{=}$ 117 mit X = O, R- = Phenyl und R'' = p-Tolyl) in den Vergleich einzubeziehen. Tabelle 16 fasst die Strukturdaten der erwähnten Verbindungen zusammen, wobei die Bindungslängen zum Zwecke ihrer Vergleichbarkeit auch noch in Bindungsordnungen ausgedrückt sind⁶¹⁾. Es zeigt sich, dass in den Aziminen 111a (beide Stereoisomere) und in den beiden 1-Aryl-diazen-1-oxiden 182a und 232 die Bindungsordnungen der N(1),N(2)-Bindung⁶²⁾ mit ca. 1,8, die der N(1),R'-Bindung und der N(2),R''-Bindung mit jeweils ca. 1,0 sowie die der N(1), X-Bindung mit 1,55 bei (Z)-Konfiguration bzw. ca. 1,4 bei (E)-Konfiguration recht gut miteinander korrelieren. Dass die N(1),N(2)-Bindung beim 1-Phenyl-2-phthalimido-diazen-1-oxid (182a) eine höhere Bindungsordnung hat als die N(1), X-Bindung, verweist auf Grenzen der Analogiebildung zwischen einem semipolar gebundenen Sauerstoffatom und der Phthalimido-N-Gruppe (vgl. die N,O-Bindungsordnungen bei Nitrobenzol von je 1,67 [208]).

Deutlich anders sind die Verhältnisse beim 1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxid 183a, denn hier haben alle drei

62) Die Numerierung entspricht hier und im Folgenden der auch in Tabelle 16 gebrauchten aus der allgemeinen Formel 117.

von N(1) zu N(2), X und R' ausgehenden Bindungen fast die gleiche Bindungsordnung von etwa 1,5 (N(1),N(2) und N(1),X haben etwas höhere Bindungsordnungen als N(1),R'). Diese Situation ist ähnlich derjenigen von Nitraminen, mit denen die 1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxide (183) unter dem Gesichtspunkt der Aehnlichkeit eines semipolar gebundenen Sauerstoffatoms mit der Phthalimido-N-Gruppe verglichen werden können. In einem Beispiel dieser Verbindungsklasse finden sich N,O-Bindungsordnungen von 1,47 und eine N,N-Bindungsordnung von 1,28 [209].

Die Bindungswinkel um die N(1),N(2)-Bindung sind in allen besprochenen Verbindungen des Typs 117 (s. Tabelle 16) von jeweils ähnlicher Grösse und im Einklang mit der planaren 1,3-dipolaren Struktur, die sich überall in ein schwach verzerrtes hexagonales Raster einbetten lässt. Der relativ grosse Wert von α beruht auf sterischer (bei (1E,2Z)-111a, bei 182a und bei 183a) bzw. elektronischer 1,4-Abstossung (bei (1Z,2E)-111a und bei 232) zwischen X und R' bzw. zwischen X und dem Extra-Elektronenpaar an N(2). Der niedrige Wert von β (bei (1E,2Z)-111a ist es γ) und der damit korrespondierende grosse Wert von γ (bei (1E,2Z)-111a nun β) kann im Rahmen der VSEPR-Theorie [210] als Folge unterschiedlicher Elektronendichte in den Bindungen zwischen N(1) und seinen Nachbarn (X, R' und N(2)) verstanden werden. Auch der relativ kleine Wert von δ - ausser bei 232, wo sterische 1,4-Abstossung der cis zueinanderstehenden beiden grossen Arylgruppen entgegenwirkt - ist mit dieser Modellvorstellung als Folge des besonderen Platzbedarfs des Extra-Elektronenpaares an N(2) (hypothetischer, maximal elektropositiver Ligand) verständlich. Bei 183a mag im besonders kleinen Winkel δ auch der Beitrag von Grenzformeln des Typs 233b und 233c mit erhöhter Elektronendichte an N(2) zum Ausdruck kommen.

Tabelle 16. Bindungslängen, Bindungsordnung n^a und Bindungswinkel in einigen 1,2-Diazanen mit einem semipolar gebundenen Substituenten X^{62}

Ver- bindung	Substitution <u>117</u>		Konfi- guration	Bindungslängen und Bindungsordnungen n							
	X	R' R''		N(1), N(2)	$\bar{X}$	n	N(1), X	$\bar{X}$	n	N(1), R'	N(2), R''
<u>(1E, 2Z) -</u> <u>111a</u>	PN-N ^b	CH ₃	(Z)	1,268 1,82	1,301	1,56	1,486	< 1	1,455	1,02	
<u>(1Z, 2E) -</u> <u>111a</u>	PN-N ^b	CH ₃	(E)	1,263 1,78	1,332	1,36	1,481	< 1	1,471	< 1	
<u>182a</u>	O	C ₆ H ₅ PN ^b	(Z)	1,268 1,82	1,233	1,57	1,459	1,00	1,389	1,08	
<u>183a</u>	O	N(CH ₃) ₂ PN ^b	(Z)	1,303 1,55	1,235	1,56	1,347	1,40	1,396	1,06	
<u>232</u>	O	C ₆ H ₅ p-CH ₃ C ₆ H ₄ (E)	(E)	1,265 1,80	1,264	1,45	1,470	< 1	1,427	1,02	

a) Berechnet nach Tabelle 2 in [7].

b) PN = Phthalimido.

Forts.

Tabelle 16. Bindungslängen, Bindungsordnung n^a) und Bindungswinkel in einigen 1,2-Diazenen mit einem semipolar gebundenen Substituenten $X^{b2)}$

Ver- bindung	α	β	γ	δ	Ref.
(1E, 2Z)- <u>111a</u>	122,3	122,9	114,8	112,7	[121]
(1Z, 2E)- <u>111a</u>	124,5	110,5	124,9	244,3	[121]
<u>182a</u>	125,1	118,3	116,6	111,4	[177]
<u>183a</u>	126,9	118,5	114,5	108,3	[177]
<u>232</u>	^a 125,0	114,3	120,5	240,8	[30]

12. Rückblick und Ausblick

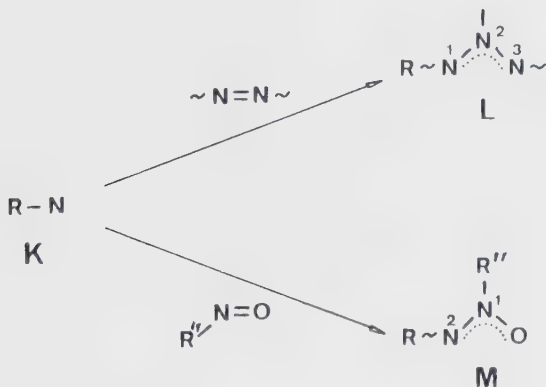
12.1. Bildung und Isomerisierung von Polyazaverbindungen

In dieser Arbeit ist am Beispiel des Phthalimido-nitrens (90) und des Aethoxy- bzw. Methoxycarbonyl-nitrens (91) gezeigt worden, dass zwei Typen von Nitrenen, die sich in intermolekularen Reaktionen zur Bildung von N,C-Bindungen bewährt haben, nämlich die Imido- und die Alkoxy-carbonylnitrene (K, $R = N(COR')_2$ bzw. CO_2R') zur Bildung von semipolaren N,N-Bindungen in präparativ interessanten Ausbeuten durch Addition an die biligant-planaren Stickstoffzentren in N,N-Doppelbindungen (Beispiel: 1,2-Diazene (107), s. Kapitel 6 und 7) und in N,O-Doppelbindungen (Beispiel: C- und N-Nitrosoverbindungen (108), s. Kapitel 8 und 10) herangezogen werden können (s. Schema 80). Dabei entstehen offenkettige Azimine (L), d.h. Polynitrene, bzw. Diazen-oxide (M), d.h. Polynitren-oxide. Die Polynitrene L sind eine neuartige Verbindungsklasse, während bei den Polynitren-oxiden M nur jene mit Imidosubstitution an N(2) ($R = N(COR')_2$) als Derivate der altbekannten Azoxyverbindungen neuartig sind und die alkoxycarbonylsubstituierten schon früher auf anderem, nicht-nitrenischem Wege erhalten worden waren. Von besonderem strukturellen Interesse sind die 1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxide (M, $R = \text{Phthalimido}$, $R' = \text{Amino}$) (s. Kapitel 10 und 11).

Im Unterschied zu der durch Nitrenaddition erfolgten Bildung der 2-Phthalimido-diazen-1-oxide (M, $R = \text{Phthalimido}$, $R' = \text{Aryl, Alkyl oder Amino}$) ist die schon 1899 von Bamberger beobachtete Bildung von trisubstituierten Triazen-1-oxiden ($\underline{G} \hat{=} \underline{M}$, $R = \text{Amino}$, $R' = \text{Aryl oder Alkyl}$) aus 1,1-disubstituierten Hydrazinen E und C-Nitrosoverbindungen keine Nitrenreaktion, sondern wird von einer nukleophilen Addition des Hydrazins E an die Nitrosoverbindungen zu einem Hydroxyltriazan H eingeleitet und durch dessen anschließende Oxydation (z.B. mit überschüssiger Nitrosoverbindung) zum Abschluss gebracht. Diese mechanistische

Interpretation erlaubt es, die von Bamberger mit ca. 25% angegebenen Ausbeuten von G auf über 75% zu steigern (s. Schema 68 und Kapitel 9).

Schema 80:



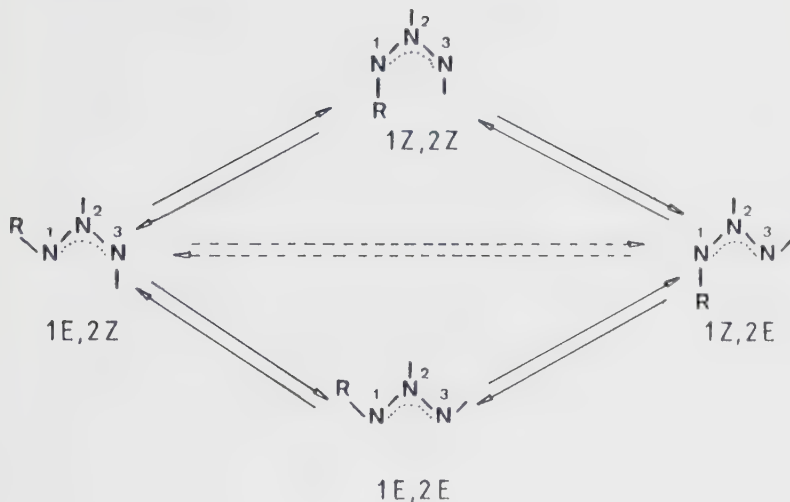
Die Polynitrene L sind von stereochemischem Interesse, weil sie zwei benachbarte diastereogene Zentren mit einem beiden gemeinsamen Atom, dem mittleren Stickstoffatom N(2) der Aziminfunktion, besitzen. Von den damit möglichen vier Diastereomeren werden jeweils nur zwei beobachtet, welche bei den phthalimidosubstituierten Beispielen L (R = Phthalimido) die (1E,2Z)- bzw. die (1Z,2E)-Konfiguration besitzen (s. Schema 81). Die beiden beobachteten Diastereomeren der 1-Alkokycarbonyl-azimine (L, R = CO₂R') unterscheiden sich ebenfalls in ihrer Konfiguration an N(2),N(3). Ueber die jeweils zugehörige N(1),N(2)-Konfiguration ist hingegen anhand der vorliegenden experimentellen Befunde keine Aussage möglich. Es sieht allerdings so aus, als ob bei den offenkettigen Aziminen (L) mit Imido- oder Alkokycarbonylgruppen an N(1) generell die N(1),N(2)-Konfiguration von derjenigen an N(2),N(3) derart abhängig ist, dass - wie bei den 1-Phthalimido-aziminen (L, R = Phthalimido) gezeigt (s. Abschnitt 6.2. und Kapitel 11) - je-

weils die (2Z)- mit der (1E)- und die (2E)- mit der (1Z)- Konfiguration verknüpft ist, denn so resultieren die bezüglich 1,4- bzw. 1,5-Spannung energetisch günstigeren Diastereomeren, während die gespannten (1Z,2Z)- bzw. (1E,2E)-Diastereomeren sich der Beobachtung entziehen (s. auch Schema 81).

Die N(2),N(3)-Konfiguration der Azimine (L) wird bei ihrer Bildung kinetisch kontrolliert durch die jeweils in den 1,2-Diazenen vorgegebene Konfiguration bestimmt (stereospezifische syn-Addition) und lässt sich thermisch oder säurekatalysiert ins thermodynamische Gleichgewicht mit der jeweils anderen N(2),N(3)-Konfiguration bringen. Für die 1-Phthalimido-azimine (L, R = Phthalimido) konnte gezeigt werden, dass die thermische Stereoisomerisierung eine intramolekulare Reaktion ist, die nicht etwa über intermediäre Triaziridine (N, R = Phthalimido) und deren Stereoisomerisierung durch pyramidale N-Inversion erfolgt, sondern als direkte Stereoisomerisierung durch planare Inversion (N,N-Rotation und/oder Durchschwingen von N(1) und N(3)) der beiden stereogenen Zentren (N(1), N(2) und N(2),N(3)) bewirkt wird - sei es über einen gemeinsamen Uebergangszustand der Konfigurationsänderung an beiden diastereogenen Zentren (Schema 81, gestrichelte Pfeile), sei es über die jeweils nicht beobachteten (1Z,2Z)- bzw. (1E,2E)-Diastereomeren als in sehr kleiner Konzentration vorliegende und in einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht mit den beobachteten Diastereomeren stehende Zwischenprodukte (Schema 81, ausgezogene Pfeile). Substituenteneffekte sprechen eher für die letztgenannte Möglichkeit (s. Abschnitt 6.3.1.).

Die säurekatalysierte Stereoisomerisierung der Azimine (L) verläuft dagegen über intermediäre Aziminium-Ionen (128) durch Rotation um diejenige N,N-Bindung, die nach Protonierung (oder Komplexbildung mit einer Lewis-Säure) von N(1) oder N(3) zu einer N,N-Einfachbindung geworden ist (s. Schema 40 im Abschnitt 6.3.2.).

Schema 81:



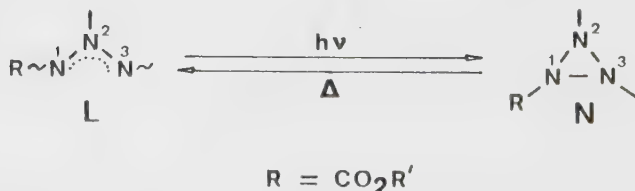
Die Diazen-oxide M besitzen nur ein diastereogenes Zentrum (N(1),N(2)), das bei deren Bildung die - nach allen bisherigen Kenntnissen von Diazen-oxiden anscheinend immer thermodynamisch günstigere - (Z)-Konfiguration annimmt (s. Abschnitt 8.1., 8.6. und 10.1.).

Bei den phthalimidosubstituierten Aziminen und Diazen-oxiden mit einem Kohlenstoffsubstituenten an N(1) (L bzw. M, jeweils R = Phthalimido; M: R' = Aryl oder Alkyl) lassen sich die jeweils thermodynamisch stabileren Diastereomeren mit langwelligem UV.-Licht ($\lambda > 300\text{ nm}$) ins photo-stationäre Gleichgewicht mit den weniger stabilen Diastereomeren bringen, wobei für die Azimine auch hier nur die schon erwähnten (1Z,2E)- bzw. (1E,2Z)-Diastereomeren auftreten (s. Abschnitt 6.3.3.). Die photochemisch erzeugten (E)-Diastereomeren der 2-Phthalimido-diazen-1-oxide (M, R = Phthalimido, R' = Aryl) lassen sich thermisch in die (Z)-Diastereomeren zurückisomerisieren (s. Ab-

schnitt 8.2.).

Die (Z)-2-Phthalimido-diazen-1-oxide (M, R = Phthalimido) mit einer Aminogruppe an N(1) ($R'' = NR_2$) wie auch die 1-Alkoxy-carbonyl-azimine (L, R = CO_2R') werden durch UV.-Licht nicht stereoisomerisiert. Erstere fragmentieren (s. unten) und letztere erleiden (mit Alkylgruppen an N(2) und N(3)) eine Konstitutionsisomerisierung zu 1-Alkoxy-carbonyl-triaziridinen (N, R = CO_2R') - erste Beispiele von nur Stickstoffatome als Ringglieder aufweisenden Dreiringen und zugleich erste Repräsentanten der bislang noch unerschlossenen Stoffklasse der cyclischen Polynitrene (s. Schema 82). Die Triaziridine (N, R = CO_2R') sind metastabil und isomerisieren sich schon bei Raumtemperatur wieder in die entsprechenden Azimine (L, R = CO_2R') (s. Abschnitt 7.3.).

Schema 82:



Von stereochemischem Interesse ist es, dass die 1-Alkoxy-carbonyl-triaziridine (N, R = CO_2R') an den alkylsubstituierten stereogenen Zentren N(2) und N(3) konfigurationell relativ starr sind, während an N(1) eine bei Raumtemperatur auf der 1H -NMR.-Zeitskala rasche, jedoch bei -20° einfrierbare Stereoisomerisierung ($\Delta G_{273}^* = 15,0 \pm 1,0$ Kcal/Mol) erfolgt. Diese Isomerisierung kann kinetisch durch gehinderte Rotation um die N(1),R-Bindung determiniert sein, falls N(1) durch amidartige Konjugation mit seinem Car-

bonylsubstituenten planarisiert ist, oder durch pyramidale Inversion von N(1) bei vergleichsweise rascher Rotation um die N(1),R-Bindung. Letztere Interpretation steht im Einklang mit einer nur schwachen N(1),R-Konjugation implizierenden IR.-Carbonylbande bei ungewöhnlich hoher Frequenz (s. Abschnitt 7.3.2.).

12.2. Azimine und Diazen-oxide als Nitrengeneratoren

Ausser den vorstehend zusammengefassten Befunden bei der Synthese und Isomerisierung der Polynitrene L und der Polynitren-oxide M interessierten in dieser Arbeit vornehmlich zwei weitere Reaktivitätsaspekte dieser Verbindungstypen: (1) Unter welchen Bedingungen können die Verbindungen L und M als Nitrengeneratoren dienen und lässt sich (2) das den Carbonylgruppen der Substituenten R inhärente elektrophile Reaktivitätspotential zu Transformationen mit oder ohne Eingriffe in das Polyazagerüst nutzen?

12.2.1. Photolysen und Thermolysen

Röntgen-Strukturanalysen von Beispielen der phthalimido-substituierten Addukte L und M (R = Phthalimido) zeigen unter anderem (s. Kapitel 11), dass bei L und bei M (R' = Aryl) die Phthalimidogruppe nicht mit der 1,3-dipolaren Zentralfunktion konjugiert ist. Damit wird verständlich, dass sich die phthalimidosubstituierten Azimine (L, R = Phthalimido) und Diazen-oxide (M, R = Phthalimido) in Umkehr ihrer Bildungsreaktion mit kurzwelligem UV.-Licht ($\lambda < 300$ nm) unter Anregung des Phthalimidochromophors in das Phthalimido-nitren (K, R = Phthalimido) und das jeweils entsprechende 1,2-Diazen bzw. die jeweilige Nitrosoverbindung spalten lassen (s. Schema 83).

Bei den 1-Alkoxycarbonyl-aziminen (L, $R = CO_2R'$) ist dagegen der N(1)-Substituent mit der Aziminfunktion konjugiert (IR.-Carbonylbande bei ungewöhnlich niedriger Frequenz, s. Kapitel 7). Diese Verbindungen (jedenfalls mit 2,3-Dialkylsubstitution) fragmentieren daher photolytisch nicht, sondern isomerisieren sich (s. oben und Schema 82). Dagegen verhalten sie sich bei Thermolyse als Nitrengeneratoren, indem die 2,3-diarylsubstituierten neben einer intramolekularen Umlagerung in 1-[2-(Alkoxycarbonyl-amino)-aryl]-2-aryl-diazene (z.B. 79) auch in 1,2-Diaryl-diazene und Alkoxycarbonyl-nitrene (K, $R = CO_2R'$) zerfallen und indem die 2,3-diisopropylsubstituierten bei der Thermolyse unter [1,5]-H-Verschiebung schliesslich ein Hydrazon 157 und - wahrscheinlich - Isopropyl-nitren (159) ergeben (s. Abschnitt 7.2.).

Thermolyse der 1-Phthalimido-azimine (L, $R = \text{Phthalimido}$) führt nicht zu einem Nitren, sondern durch intramolekularen nukleophilen Angriff von N(3) an der Imidogruppe unter N_2 -Verlust zu N,N'-disubstituierten N,N'-Phthaloylhydrazinen (Q) (s. Schema 83 und Abschnitt 6.4.). Auch die Thermolyse von 2-Phthalimido-diazen-1-oxiden (M, $R = \text{Phthalimido}$) ist keine nitrenbildende Reaktion, noch findet ein der thermischen Fragmentierung der 2-Phthalimido-azimine (L, $R = \text{Phthalimido}$) entsprechender intramolekularer nukleophiler Angriff auf die Imidogruppe statt (semipolar gebundener Sauerstoff anscheinend weniger nukleophil als ein semipolar gebundenes Stickstoffatom), sondern es erfolgt radikalische Fragmentierung zu Phthalimidderivaten R (s. Abschnitt 8.4.).

12.2.2. Intermolekulare nukleophile Addition an Phthalimido-azimine und Phthalimido-diazen-oxide

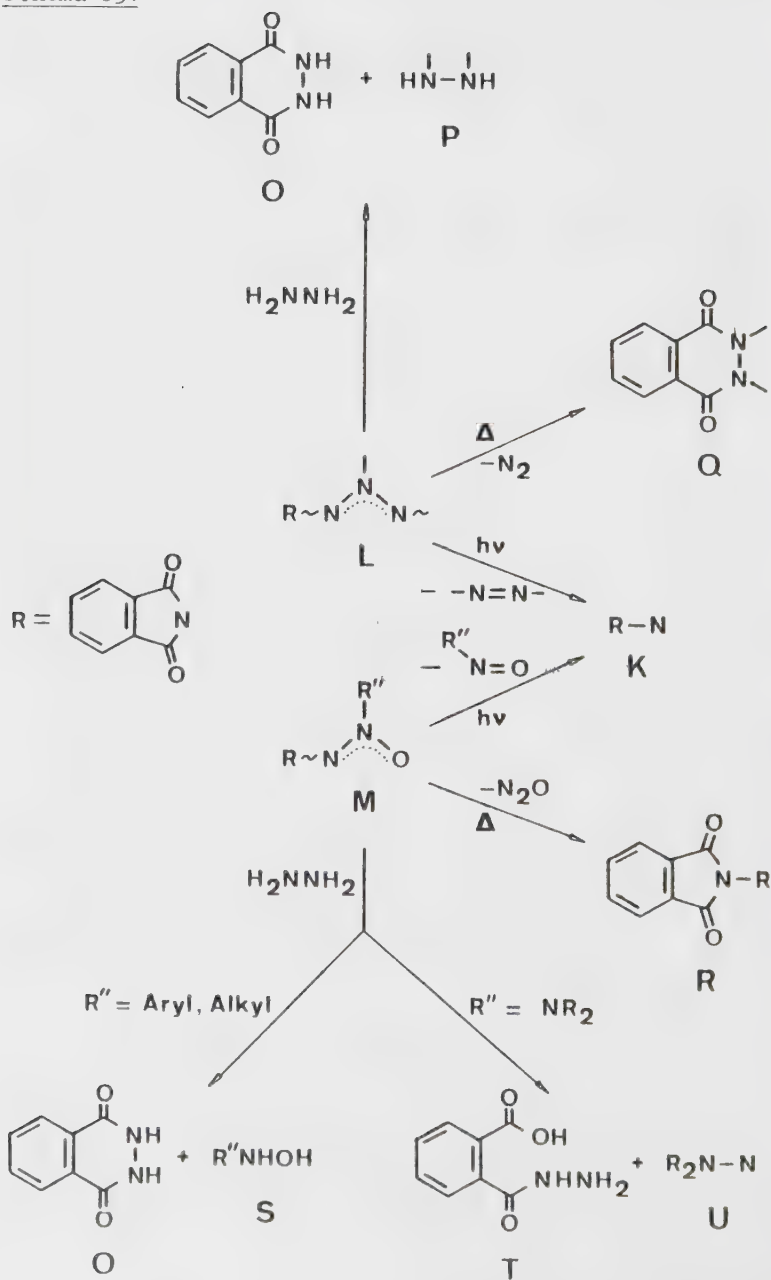
Mit dem zur Umwandlung von Phthalimidderivaten R in primäre Amine gebräuchlichen Bisnukleophil Hydrazin erhält man aus den 1-Phthalimido-aziminen (L, $R = \text{Phthalimido}$) N,N'-Phthaloylhydrazin (Q) und den ursprünglichen 1,2-Diazenen

entsprechende 1,2-disubstituierte Hydrazine (P) (s. Schema 83). Es wird angenommen, dass diese Reaktion über intermediäre 1-Amino-azimine (L, $R = NH_2$), Tautomerisierung zu 3,4-disubstituierten 1-Tetrazenen und deren Fragmentierung unter N_2 -Verlust abläuft (s. Abschnitt 6.6.).

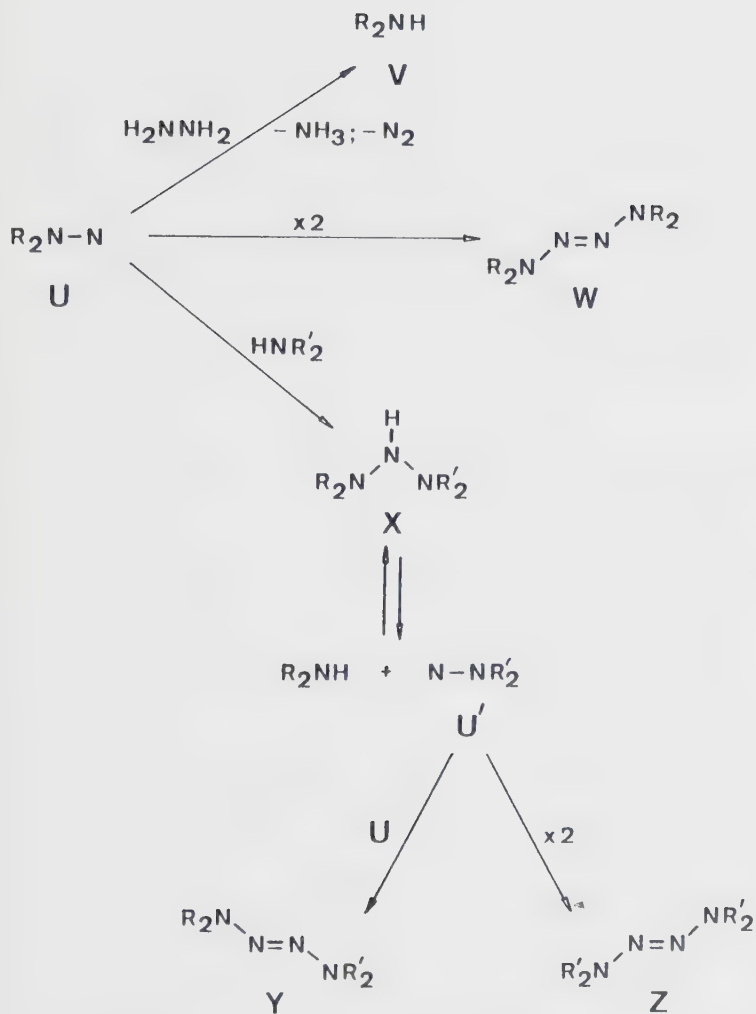
Die Hydrazinolyse der 1-Aryl- und der 1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxide (M, $R = \text{Phthalimido}$, $R'' = \text{Aryl oder Alkyl}$) nimmt einen analogen Verlauf, wodurch hier neben dem Hydrazin O die Hydroxylamine S entstehen (s. Schema 83 und Abschnitt 8.5.).

Bei den 1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxiden (M, $R = \text{Phthalimido}$, $R'' = \text{Amino}$) liefert die Hydrazinolyse nicht die in Analogie erwarteten Hydroxylhydrazine, sondern es findet unter Wanderung des semipolar gebundenen Sauerstoffatoms an die Imidgruppe (Bildung von T) und N_2 -Abspaltung eine Fragmentierung zu Amino-nitrenen U statt (s. Schema 83), welche je nach ihrer Substitution N_2 abspalten oder nach Insertion in überschüssiges Hydrazin schliesslich sekundäre Amine V liefern (s. Schema 84). Reaktion der 1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxide (M; $R = \text{Phthalimido}$, $R'' = \text{Amino}$) mit anderen Nukleophilen als Hydrazin ergibt einerseits die T entsprechenden Phthalsäurederivate und andererseits aus dem Nitren V entweder symmetrische 2-Tetrazene W als dessen Dimere (so mit Natriummethylat in Methanol) oder in einem sekundären Amin als Nukleophil und Lösungsmittel über ein Triazan X Nitrenierung des Lösungsmittels (Bildung von U'), was schliesslich zu weiteren 2-Tetrazenen Y und Z führt (s. Schema 84 und Abschnitt 10.5.).

Schema 83:



Schema 84:



12.3. Perspektiven

Die vorgelegten Ergebnisse eröffnen weite Möglichkeiten der Fortführung und Ausweitung in Richtung auf eine Polyazachemie immer grösseren Reichtums an neuen Reaktionen und immer grösserer Vielfalt an Verbindungen mit Polyazagerüsten. Hier seien nur sieben Richtungen beispielhaft angedeutet:

(1) Suche nach anderen Nitrenen (K) als imido- und alkoxy-carbonylsubstituierten zur Addition an 1,2-Diazene und an Nitrosoverbindungen auf dem Hintergrund der Frage, ob die Addierbarkeit von Nitrenen an N,N- und N,O-Doppelbindungen notwendig der Fähigkeit solcher Nitrene parallel geht, sich intermolekular an C,C-Doppelbindungen zu addieren, wie es bei Imido- und Alkoxy-carbonyl-nitrenen der Fall ist;

(2) Ausweitung der Palette von Substraten mit biligant-planaren Stickstoffatomen zur Verknüpfung mit Nitrenen (K), z.B. Triazene, 1-Tetrazene, 2-Tetrazene oder auch Verbindungen mit C,N-Doppelbindungen;

(3) Umfunktionalisierung des Alkoxy-carbonylsubstituenten in den beschriebenen Aziminen und Triaziridinen (L bzw. N, $R = CO_2R'$), z.B. durch Hydrolyse und Decarboxylierung, um so zu weiteren Derivaten mit der Möglichkeit des Studiums von Substituenteneinflüssen auf Struktur und Reaktivität zu kommen;

(4) Desoxygenierung der durch Nitrenaddition an Nitrosoverbindungen erhaltenen Polyazen-oxide (M) als Weg zu neuartigen Polyazenen;

(5) Lassen sich Triaziridine (N) nukleophil zu Triazanen öffnen analog solcher Ringöffnungsreaktionen von Aziridinen und Oxiranen?

(6) Gibt es noch andere Wege zu Triaziridinen (N), z.B. durch 1,3-Elimination aus geeignet substituierten Triazanen oder durch Oxydation von Triazanen, die an N(1) und N(3) ein Wasserstoffatom tragen?

(7) Fortsetzung des mit der Synthese von relativ stabilen

Triaziridinen (N) begonnenen Weges in das Gebiet der cyclischen Polynitrene, z.B. zu Vierringen durch Verknüpfung von Aziminen (L) mit Nitrenen (K), zu Fünfringen durch 1.3-dipolare Addition von 1,2-Diazenen an Azimine (L) oder zu Sechsringen durch Dimerisierung von Aziminen (L). Es sind interessante stereochemische Phänomene und neuartige Reaktivitäten von solchen Ringsystemen zu erwarten, die ein Testfeld für die grundsätzliche Frage wären, ob die gerade durch das Studium von Kohlenstoffringen so fruchtbar entwickelten Modellvorstellungen (Konformationsanalyse, Stereokontrolle von Substitutionen, Eliminationen oder Fragmentierungen und Ringsysteme als Matrix für physiologische Wirksamkeiten) solche von kovalenten Ringsystemen allgemein oder nur solche der Organischen Chemie als Kohlenstoffchemie sind.

Literaturverzeichnis

- [1] Stichwort "Organische Chemie" in O.-A. Neumüller, "Römpps Chemie-Lexikon", 7. Aufl., Frankh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1972-1977.
- [2] A.S. Couper, C.R. Acad. Sci. Ser. C 46, 1157 (1858); Justus Liebigs Ann. Chem. 110, 46 (1859); The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 16 (108), 104 (1858); zitiert nach R. Anschütz (Hrsgb.), "A.S. Couper, Ueber eine neue Chemische Theorie", S. 4, W. Engelmann, Leipzig 1911.
- [3] A. Kekulé, Justus Liebigs Ann. Chem. 106, 129 (1858).
- [4] J.B. Hendrickson, D.J. Cram & G.S. Hammond, "Organic Chemistry", third edition, p. 1 & 31, Intern. Student Edition, McGraw-Hill Book Comp., New York - St. Louis - San Francisco - London - Mexico - Panama - Sydney - Toronto, and Kogakusha Comp., Tokyo 1970.
- [5] J. March, "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure", p. 16, Intern. Student Edition, McGraw-Hill Book Comp., New York - St. Louis - San Francisco - Düsseldorf - London - Mexico - Panama - Sydney - Toronto, and Kogakusha Comp., Tokyo 1968.
- [6] H.A. Staab, "Einführung in die theoretische organische Chemie", S. 43, Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- [7] R. Allmann, "Structural Chemistry", in S. Patai (ed.), "The chemistry of the hydrazo, azo and azoxy groups", p. 49, Wiley-Interscience, London - New York - Sydney - Toronto 1975.
- [8] Seite 42 in Ref. [5].

- [9] W.J. McKillip, E.A. Sedor, B.M. Culbertson & S. Wawzonek, Chem. Rev. 1973, 255.
- [10] H.-J. Timpe, Z. Chem. 12, 250 (1972).
- [11] IUPAC, "Nomenclature of Organic Chemistry", Pergamon Press, Oxford - New York - Toronto - Sydney - Paris - Frankfurt 1979.
- [12] Chem. Abstr. "Index Guide 1977", Appendix IV, § 201.
- [13] IUPAC Information Bulletin (1978), No. 2.
- [14] D.M. Lemal, "Aminonitrenes (1,1-Diazenes)", in W. Lwowski (ed.), "Nitrenes", p. 345, Interscience, New York - London - Sydney - Toronto 1970.
- [15] M. Grassberger, "Organische Borverbindungen", Verlag Chemie, Weinheim 1971.
- [16] I. Zugravescu & M. Petrovanu, "N-Ylid Chemistry", Editura Academiei Republicii Socialiste România, Bucuresti, and McGraw Hill Book Comp., New York - St. Louis - San Francisco - Auckland - Bogota - Düsseldorf - Johannesburg - London - Madrid - Mexico - Montreal - New Dehli - Sao Paulo - Singapore - Sydney - Tokyo - Toronto 1976.
- [17] S. Patai (ed.), "The chemistry of the hydrazo, azo and azoxy groups", Wiley-Interscience, London - New York - Sydney - Toronto 1975.
- [18] E. Müller (ed.), "Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie", 4. Aufl., Bd. 10/2, Georg Thieme Verl., Stuttgart 1967.
- [19] C. Süling, "Aromatische Triazene und höhere Azahomologe", in E. Müller (ed.), "Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie", 4. Aufl., Bd. 10/3, S. 695, Georg Thieme Verl., Stuttgart 1965; Erw. Müller, "Aliphatische Triazene und Tetrazene" ibid. Bd.

10/2, S. 823, 1967.

- [20] K. Vaughan & M.F.G. Stevens, Chem. Soc. Rev. 7, 377 (1978).
- [21] J. Thiele & W. Osborne, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30, 2867 (1897); Justus Liebigs Ann. Chem. 305, 80 (1899); A. Wohl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 2759 (1900); A. Wohl & H. Schiff, *ibid.* 35, 1900 (1902); H. Gilman & R.M. Pickens, J. Am. Chem. Soc. 47, 2406 (1925).
- [22] O. Diels & P. Fritzsche, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44, 3018 (1911); O. Diels & M. Paquin, *ibid.* 46, 2000 (1913); O. Diels, Justus Liebigs Ann. Chem. 429, 1 (1922); *idem*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56, 1933 (1923); K.E. Cooper & E.H. Ingold, J. Chem. Soc. 1926, 1894; G.W. Kenner & R.J. Stedman, *ibid.* 1952, 2089; G.S. Misra & S.B. Srivastava, J. Indian Chem. Soc. 37, 177 (1960); R.A. Lee, Dissertation Univ. Cincinnati, Ohio 1976 (Chem. Abstr. 87, 84435c (1977)).
- [23] Y. Kim, J.W. Gilje & K. Seff, J. Am. Chem. Soc. 99, 7057 (1977).
- [24] M. Busch & H. Kunder, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49, 317 (1916); D. Walz & S. Fallab, Helv. Chim. Acta 43, 540 (1960); H. Minato, H. Tateno & H. Yokokawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 39, 2724 (1966); I. Bathnagar & M.V. George, J. Org. Chem. 32, 2252 (1967); C.G. Overberger, M. Valentine & J.-P. Anselme, J. Am. Chem. Soc. 91, 687 (1969); E. Hayon & M. Simic, *ibid.* 94, 42 (1972); H. Feuer & L.F. Spinicelli, J. Org. Chem. 41, 2981 (1976).
- [25] M.A. Ikrina & R.O. Matevosyan, Zh. Obshch. Khim. 33, 3897 (1963) (Chem. Abstr. 60, 9176d (1964)); R.O. Matevosyan & L.J. Stashkov, *ibid.* 33, 3907 (1963) (Chem. Abstr. 60, 9176h (1964)); R.O. Matevosyan & M.A. Ikrina, *ibid.* 34, 664 (1964) (Chem. Abstr. 60, 13169a (1964)).

- [26] S. Goldschmidt & J. Bader, Justus Liebigs Ann. Chem. 473, 137 (1929).
- [27] B.D. Baigrie, J.I.G. Cadogan & T. Sharp, J. Chem. Soc. Perkin I 1975, 1065.
- [28] D.J. Anderson, T.L. Gilchrist & C.W. Rees, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971, 800.
- [29] H. Minato, M. Oku & S.H.-P. Chan, Bull. Chem. Soc. Jpn. 39, 1049 (1966).
- [30] L. Hoesch & H.P. Weber, Helv. Chim. Acta 60, 3015 (1977).
- [31] A. Rauk, L.C. Allen & K. Mislow, Angew. Chem. 82, 453 (1970); J.B. Lambert, Top. Stereochem. 6, 19 (1971).
- [32] J.M. Lehn, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 311 (1970).
- [33] H.-O. Kalinowski & H. Kessler, Top. Stereochem. 7, 295 (1973).
- [34] T. Miyadera, "Biological formation and reactions of hydrazo, azo and azoxy groups", in S. Patai (ed.), "The chemistry of the hydrazo, azo and azoxy groups", p. 495, Wiley-Interscience, London - New York - Sydney - Toronto 1975; W.B. Turner, "Fungal Metabolites", p. 308, Academic Press, London - New York 1971.
- [35] B.W. Langley, B. Lythgoe & N.V. Riggs, Chem. Ind. (London) 1951, 75; J. Chem. Soc. 1951, 2309; B.W. Langley, B. Lythgoe & L.S. Rayner, *ibid.* 1952, 4191.
- [36] K. Nishida, A. Kobayashi & T. Nagahama, Bull. Agric. Chem. Soc. Jpn. 19, 77 (1955); N.V. Riggs, Chem. Ind. (London) 1956, 926.
- [37] C.L. Stevens, B.T. Gillis, J.C. French & T.H. Haskell,

- J. Am. Chem. Soc. 80, 6088 (1958).
- [38] W.J. McGahren & M.P. Kunstmann, J. Am. Chem. Soc. 91, 2808 (1969); *ibid.* 92, 1587 (1970).
- [39] E.L. Wang, M. Hamada, Y. Okami & H. Umezawa, J. Antibiot. Ser. A 19, 216 (1966); H. Naganawa, T. Takita, K. Maeda & H. Umezawa, *ibid.* 21, 241 (1968).
- [40] B. Levenberg, J. Am. Chem. Soc. 83, 503 (1961); J. Biol. Chem. 239, 2267 (1964).
- [41] P.H. List & P. Luft, Arch. Pharm. 301, 294 (1968).
- [42] E. Enders, "Aromatische Hydrazoverbindungen, Tri- und Tetraarylhydrazine", in E. Müller (Ed.), "Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie", 4. Aufl., Bd. 10/2, S. 693, Georg Thieme Verl., Stuttgart 1967.
- [43] H. Wieland & H. Fressel, Justus Liebigs Ann. Chem. 392, 133 (1912); B.R. Cowley & W.A. Waters, J. Chem. Soc. 1961, 1228.
- [44] L. Hoesch, N. Egger & A.S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 61, 795 (1978).
- [45] J.S. Watson, J. Chem. Soc. 1956, 3677; J.C. McGowan & T. Powell, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 81, 1061 (1962); B.G. Gowenlock, P.P. Jones & D.R. Snelling, Can. J. Chem. 41, 1911 (1963); S.F. Nelsen, V.E. Peacock, G.R. Weisman, M.E. Landis & J.A. Spencer, J. Am. Chem. Soc. 100, 2806 (1978).
- [46] C.J. Michejda & W.P. Hoss, J. Am. Chem. Soc. 92, 6298 (1970); J.R. Roberts & K.U. Ingold, *ibid.* 95, 3228 (1973).
- [47] S. 794-798 in Ref. [5].
- [48] P.G. Gassmann, Acc. Chem. Res. 3, 26 (1970).

- [49] D.S. Wulfman, "Synthetic applications of diazonium ions", p. 297, in S. Patai (ed.), "The chemistry of diazonium and diazo groups", Wiley-Interscience, Chichester - New York - Brisbane - Toronto 1978.
- [50] L. Hoesch, unveröffentlicht.
- [51] H. Zollinger, "Chemie der Azofarbstoffe", Birkhäuser Verl., Basel - Stuttgart 1958.
- [52] G. Oddo & A. Algerino, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 69, 279 (1936).
- [53] M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski, K. Bahadur & G.A. Webb, J. Cryst. Mol. Struct. 5, 137 (1975).
- [54] S.R. Sandler & W. Karo, "Organic Functional Group Preparations", Vol. 2, p. 424-450, Academic Press, New York - London 1971.
- [55] W.N. White, E.F. Wolfarth, J.R. Klink, J. Kindig, C. Hathaway & D. Lazdins, J. Org. Chem. 26, 4124 (1961); L.J. Winters, D.B. Learn & S.C. Desai, *ibid.* 30, 2471 (1965).
- [56] T. Sheradsky, G. Salemnick & Z. Nir, Tetrahedron 28, 3833 (1972).
- [57] R.W. Faessinger & E.V. Brown, J. Am. Chem. Soc. 73, 4606 (1950).
- [58] W.D. Emmons, A.S. Pagano & T.E. Stevens, J. Org. Chem. 23, 311 (1958); J. Runge & W. Treibs, J. Prakt. Chem. [4] 15, 223 (1962).
- [59] R. Gösl & A. Meuwsen, Chem. Ber. 92, 2521 (1959); Y. Tamura, J. Minamikawa, K. Sumoto, S. Fujii & M. Ikeda, J. Org. Chem. 38, 1239 (1973); M. Somei, M. Matsubara, Y. Kanda & M. Natsume, Chem. Pharm. Bull. 26, 2522 (1978); Y. Tamura, J. Minamikawa & M. Ikeda, Synthe-

- sis 1977, 1; S.E. Frazier & H.H. Sisler (ed.), "Chloramination Reactions", Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg, Penn., 1977.
- [60] C. Mills, J. Chem. Soc. 1895, 925; K. Ueno & S. Akiyoshi, J. Am. Chem. Soc. 76, 3670 (1954); Y. Ogata & Y. Takagi, *ibid.* 80, 3591 (1958).
- [61] W. Lwowski (ed.), "Nitrenes", Wiley-Interscience, New York - London - Sydney - Toronto 1970; W. Lwowski, "Nitrenes", in M. Jones, Jr., & R.A. Moss (ed.), "Reactive Intermediates", Vol. 1, p. 197, John Wiley, New York - Chichester - Brisbane - Toronto 1978.
- [62] W. Kirmse, "Carbene Chemistry", Academic Press, New York - London 1971; C. Wentrup, "Reaktive Zwischenstufen I", S. 138, Georg Thieme Verl., Stuttgart 1979.
- [63] W. Lwowski, persönliche Mitteilung.
- [64] J. Garapon & B. Sillion, Bull. Soc. Chim. Fr. 1975 2677.
- [65] D.C. Appleton, J. McKenna, J.M. McKenna, L.B. Sims & A.R. Walley, J. Am. Chem. Soc. 98, 292 (1976).
- [66] L. Hoesch & A.S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 58, 980 (1975).
- [67] W.R. McBride & E.M. Bens, J. Am. Chem. Soc. 81, 5546 (1959).
- [68] A. Reiser, F.W. Willets, G.C. Terry, V. Williams & R. Marley, Trans. Faraday Soc. 64, 3265 (1968); C. Wentrup, Top. Curr. Chem. 62, 173 (1976); C. Wentrup, E. Wentrup-Byrne & P. Müller, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 210.
- [69] W.D. Hinsberg, III, & P.B. Dervan, J. Am. Chem.

Soc. 101, 6142 (1979).

- [70] W. Lwowski, *Angew. Chem.* 79, 922 (1967).
- [71] L. Hoesch & A.S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 58, 1995 (1975).
- [72] E. Schmitz, "Dreiringe mit zwei Heteroatomen", S. 78, Springer Verl., Berlin - Heidelberg - New York 1967.
- [73] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 604 (1963).
- [74] R.C. Kerber & P.J. Heffron, *J. Org. Chem.* 37, 1592 (1972).
- [75] R.C. Kerber, *J. Org. Chem.* 37, 1587 (1972).
- [76] M.J. Perkins, *J. Chem. Soc.* 1964, 3005; P. Tavs, H. Sieper & H. Beecken, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 704, 150, 161, 172 (1967); C.W. Rees & R.C. Storr, *J. Chem. Soc. (C)* 1969, 756; R.A.W. Johnstone, D.W. Payling, P.N. Preston, H.N.E. Stevens & M.F.G. Stevens, *ibid.* 1970, 1238; H.N.E. Stevens & M.F.G. Stevens, *ibid.* 1970, 2289.
- [77] M.P. Schmidt & A. Hagenböcker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 54, 2191, 2201 (1921).
- [78] R.A. Carboni, *US. Pat.* 3 190 886 (1965) (*Chem. Abstr.* 63, 11749d (1965)); R.A. Carboni, J.C. Kauer, J.E. Castle & H.E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2618 (1967); J.C. Kauer & R.A. Carboni, *ibid.* 89, 2633 (1967); J.H. Hall, *J. Org. Chem.* 33^a, 2954 (1968).
- [79] J.I.G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R.K. Mackie & J.G. Searle, *J. Chem. Soc.* 1965, 4831.
- [80] Y. Yamazaki, H. Goto & S. Fujiki, *Jpn. Kokai Tokkyo Koko* 78 98.932 (1978) (*Chem. Abstr.* 90, 38930z (1979)).
- [81] S.F. Gait, C.W. Rees & R.C. Storr, *J. Chem. Soc.*

- Chem. Commun. 1971, 1545; S.F. Gait, M.E. Peek, C.W. Rees & R.C. Storr, *ibid.* 1972, 982; J. Chem. Soc. Perkin I 1974, 1248; *ibid.* 1975, 19.
- [82] P. Spagnolo, A. Tundo & P. Zanirato, J. Org. Chem. 42, 292 (1977).
- [83] F.A. Neugebauer & H. Fischer, Chem. Ber. 106, 1589 (1973).
- [84] K.H. Koch & E. Fahr, Angew. Chem. 82, 636 (1970); W. Schmitt-Sody, E. Fahr & K.-H. Koch, Justus Liebigs Ann. Chem. 1979, 1509; E. Fahr & K.-H. Koch, *ibid.* 1980, 219.
- [85] R. Ahmed & J.-P. Anselme, Can. J. Chem. 50, 1778 (1972).
- [86] H. Günther & H.-H. Hinrichs, Justus Liebigs Ann. Chem. 706, 1 (1967); A.J. Boulton, P.J. Halls & A.R. Katritzky, Org. Magn. Reson. 1, 311 (1969).
- [87] T.L. Gilchrist & G.E. Gymer, Adv. Heterocycl. Chem. 16, 33 (1974).
- [88] R. Ahmed & J.-P. Anselme, Tetrahedron 28, 4939 (1972).
- [89] J. Hancock, Tetrahedron Lett. 1964, 1585; W. Lwowski, T. W. Mattingly, Jr., & T.J. Maricich, *ibid.* 1964, 1591.
- [90] L.A. Neiman, V.I. Maimind & M.M. Shemyakin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1964, 1357 (Chem. Abstr. 61, 11991b (1964)); R.A. Abramovitch & S.R. Challand, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 964.
- [91] G.V. Garner, K.B. Niewiadomski & H. Suschitzky, Chem. Ind. (London) 1972, 462; A.B. Bulacinski, B. Nay, E.F.V. Scriven & H. Suschitzky, *ibid.* 1975, 746.

- [92] L. Horner & H. Hoffmann, *Angew. Chem.* 68, 473 (1956);
S.A. Buckler, L. Doll, F.K. Lind & M. Epstein, *J. Org. Chem.* 27, 794 (1962).
- [93] P.J. Bunyan & J.I.G. Cadogan, *J. Chem. Soc.* 1963, 42.
- [94] R.A. Abramovitch, S.R. Challand & E.F.V. Scriven, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1374 (1972); R.A. Abramovitch & S.R. Challand, *J. Heterocycl. Chem.* 10, 683 (1973).
- [95] J.H. Boyer, "Deoxygenation of Nitro and Nitroso Groups", in W. Lwowski (ed.), "Nitrenes", p. 163, Wiley-Interscience, New York - London - Sydney - Toronto 1970.
- [96] F.R. Sullivan, E. Luck & P. Kovacic, *J. Org. Chem.* 39, 2967 (1974).
- [97] V. Nelson, A. Serianz & P. Kovacic, *J. Org. Chem.* 41, 1751 (1976).
- [98] P.A.S. Smith, "Arylnitrenes and Formation of Nitrenes by Rupture of Heterocyclic Rings", in W. Lwowski (ed.), "Nitrenes", p. 99, Wiley-Interscience, New York - London - Sydney - Toronto 1970.
- [99] E. Fahr, M.J. Richter & N. Pelz, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1741.
- [100] L. Hoesch, Dissertation Universität Zürich 1974.
- [101] W. Lwowski, "Carbonylnitrenes", in W. Lwowski (ed.), "Nitrenes", p. 185, Wiley-Interscience, New York - London - Sydney - Toronto 1970.
- [102] D.J. Anderson, D.C. Horwell, E. Stanton, T.L. Gilchrist & C.W. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1972, 1317.
- [103] D.W. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 884.
- [104] T.L. Gilchrist, C.W. Rees & E. Stanton, *J. Chem. Soc.*

(C) 1971, 988.

- [105] P. Grütter, Dissertation Universität Zürich 1980;
Veröffentlichung P. Grütter, L. Hoesch & A.S.
Dreiding, in Vorbereitung.
- [106] W. Lwowski & T.J. Maricich, J. Am. Chem. Soc. 87,
3630 (1965).
- [107] D.J. Anderson, T.L. Gilchrist, D.C. Horwell & C.W.
Rees, J. Chem. Soc. (C) 1970, 576.
- [108] Seite 340 in Ref. [5].
- [109] K.N. Houk, Y.-M. Chang & P.S. Engel, J. Am. Chem.
Soc. 97, 1824 (1975).
- [110] M. Karpf, Diplomarbeit Universität Zürich 1971; L.
Hoesch, M. Karpf, E. Dunkelblum & A.S. Dreiding,
Chimia 25, 245 (1971).
- [111] B. Köppel, Diplomarbeit Universität Zürich 1972.
- [112] L. Hoesch, M. Karpf, E. Dunkelblum & A.S. Dreiding,
Helv. Chim. Acta 60, 816 (1977).
- [113] C. Leuenberger, L. Hoesch & A.S. Dreiding, Helv. Chim.
Acta, im Druck.
- [114] L. Hoesch, unveröffentlicht.
- [115] IUPAC, "Nomenclature of Organic Chemistry, Appendix
2, Section E (Stereochemistry)", p. 486, Pergamon
Press, Oxford - New York - Toronto - Sydney - Paris -
Frankfurt 1979.
- [116] G.M. Badger, R.G. Buttery & G.E. Lewis, J. Chem.
Soc. 1953, 2143.
- [117] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 742 (1963).
- [118] I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical
Reactions", John Wiley, Chichester - New York -

Brisbane - Toronto 1976.

- [119] H. Person, C. Fayat, F. Tonnard & A. Foucaud, Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 635.
- [120] E. Haselbach & E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 684 (1970).
- [121] R. Moor, R. Grieb, A. Niggli, L. Hoesch & A.S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 62, 1202 (1979).
- [122] C. Leuenberger, M. Karpf, L. Hoesch & A.S. Dreiding, Helv. 60, 831 (1977).
- [123] W. Schwotzer, C. Leuenberger, L. Hoesch, A.S. Dreiding & W. von Philipsborn, Org. Magn. Reson. 9, 382 (1977).
- [124] H.H. Jaffé & M. Orchin, "Theory and Applications of UV-Spectroscopy", p. 276-286 and 424-434, John Wiley, New York - London 1962.
- [125] J. Swigert & K.G. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 93, 7337 (1971).
- [126] D.L. Webb & H.H. Jaffé, J. Am. Chem. Soc. 86, 2419 (1964).
- [127] R.E. Rondeau, M.A. Berwick, R.N. Steppel & M.P. Servé, J. Am. Chem. Soc. 94, 1096 (1972).
- [128] L. Hoesch, Helv. Chim. Acta 64, 38 (1981).
- [129] K.G. Taylor, S.R. Isaac & J.L. Swigert, J. Org. Chem. 41, 1146 (1976).
- [130] F.D. Greene & S.S. Hecht, Tetrahedron Lett. 1969, 575.
- [131] M.T. Reetz, Adv. Organomet. Chem. 16, 33 (1977).
- [132] R.J. Drewer, "The photochemistry of the hydrazo, azo and azoxy groups", in S. Patai (ed.), "The

chemistry of the hydrazo, azo and azoxy groups", p. 935, Wiley-Interscience, London - New York - Sydney - Toronto 1975.

- [133] D. Webb & H.H. Jaffé, Tetrahedron Lett. 1964, 1875; R. Tanikaga, Bull. Chem. Soc. Jpn. 41, 2151 (1968); K.G. Taylor & T. Riehl, J. Am. Chem. Soc. 94, 250 (1972).
- [134] J.S. Splitter & M. Calvin, J. Org. Chem. 30, 3427 (1965).
- [135] F.D. Greene & S.S. Hecht, J. Org. Chem. 35, 2482 (1970).
- [136] P. Grammaticakis, C.R. Acad. Sci. 251, 1790 (1960).
- [137] D. Felix, R.K. Müller, U. Horn, R. Joos, J. Schreiber & A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta 55, 1276 (1972).
- [138] C. Leuenberger, unveröffentlicht.
- [139] E.M. Kosower, Acc. Chem. Res. 4, 193 (1971).
- [140] C. Leuenberger, L. Hoesch & A.S. Dreiding, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 1197.
- [141] C. Leuenberger, L. Hoesch & A.S. Dreiding, "1-Alkoxy carbonyl-azimine", in Vorbereitung.
- [142] L. Leuenberger, L. Hoesch & A.S. Dreiding, "1-Alkoxy carbonyl-triaziridine", in Vorbereitung.
- [143] H.J. Hediger, "Infrarotspektroskopie", S. 111, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M. 1971.
- [144] D.C. Appleton, D.C. Bull, J. McKenna, J.M. McKenna & A.R. Walley, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 140.
- [145] R. Gleiter & R. Hoffmann, Tetrahedron 24, 5899 (1968).

- [146] J.F. Harrison & G. Shalhoub, J. Am. Chem. Soc. 97, 4172 (1975).
- [147] P.F. Alewood, P.M. Katzmaier & A. Rauk, J. Am. Chem. Soc. 95, 5466 (1973).
- [148] W. Lwowski & T.W. Mattingly, Jr., J. Am. Chem. Soc. 87, 1947 (1965).
- [149] F.D. Lewis & W.H. Saunders, Jr., "Alkylnitrenes", in W. Lwowski (ed.), "Nitrenes", p. 47, Wiley-Interscience, New York - London - Sydney - Toronto 1970.
- [150] K. Clusius & K. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta 42, 739 (1959).
- [151] T. Taguchi, T. Matsuo & M. Kojima, J. Org. Chem. 29, 1104 (1964).
- [152] F.D. Chattaway & A.J. Walter, J. Chem. Soc. 1925, 2407; *ibid.* 1927, 323; F.D. Chattaway & A.B. Adamson, *ibid.* 1930, 157, 843; *ibid.* 1931, 2787, 2792; F.D. Chattaway & G.D. Parkes, *ibid.* 1935, 1005.
- [153] M. Colonna & A. Risaliti, Gazz. Chim. Ital. 91, 204 (1961).
- [154] T. Hirashima, O. Manabe & H. Hyama, Kogyo Kagaku Zasshi 70, 1533 (1967).
- [155] M. Tomkiewicz & M.P. Klein, J. Am. Chem. Soc. 95, 3132 (1973).
- [156] Y. Tamura, N. Tsujimoto, M. Ikeda & K. Tomita, Abstr. Third Internat. Congress Heterocycl. Chem., Tohoku University, Sendai, Japan 1971, p. 252.
- [157] L.J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", p. 64 ff., Methuen and John Wiley, London - New York 1962.
- [158] S. 297 ff. in Ref. [157].

- [159] S. 123 in Ref. [143].
- [160] R.M. Silverstein & G.C. Bassler, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 2nd edition, p. 27, Wiley, New York - London - Sydney 1967.
- [161] S. Oae, N. Tsujimoto & A. Nakanishi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 535 (1973).
- [162] H. Hilpert, unveröffentlicht.
- [163] K.G. Taylor & T. Riehl, J. Am. Chem. Soc. 94, 250 (1972).
- [164] K. Müller & A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta 52, 1823 (1969).
- [165] K. Müller, Helv. Chim. Acta 53, 1112 (1970); R. Hoffmann, Acc. Chem. Res. 4, 1 (1971); E. Heilbronner & A. Schmelzer, Helv. Chim. Acta 58, 936 (1975).
- [166] A. Mannschreck, R. Radeaglia, E. Gründemann & R. Ohme, Chem. Ber. 100, 1778 (1967).
- [167] H. Günther, "NMR.-Spektroskopie", S. 248, Georg Thieme Verl., Stuttgart 1973.
- [168] S. 254 in Ref. [167].
- [169] F.A.L. Anet & J.M. Osyany, J. Am. Chem. Soc. 89, 352 (1967).
- [170] L. Hoesch & B. Köppel, Helv. Chim. Acta im Druck.
- [171] E.J. Burrell, Jr., J. Phys. Chem. 66, 401 (1962).
- [172] S. 259-264 in Ref. [124].
- [173] J.F. Corbett, Spectrochim. Acta 23A, 2315 (1967).
- [174] J. Bakke, Acta Chem. Scand. 25, 1201 (1971).
- [175] B.M. Wepster, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 76, 357

(1957).

- [176] D.G. Manly & E.D. Amstutz, J. Org. Chem. 22, 323 (1957).
- [177] L. Hoesch, J. Bieri, J.P. Declercq, G. Germain & M. Van Meerssche, Helv. Chim. Acta im Druck.
- [178] D.E. Ames & T.F. Grey, J. Chem. Soc. 1955, 3518.
- [179] K. Nishied & S. Kakimoto, J. Chem. Soc. Jpn. 79, 1403 (1958).
- [180] S. 431 in Ref. [124].
- [181] E. Bamberger & A. Stiegelmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32, 3554 (1899).
- [182] E. Bamberger, Helv. Chim. Acta 14, 242 (1931).
- [183] O. Fischer & L. Wacker, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22, 622 (1889); O. Fischer, J. Prakt. Chem. 92, 49 (1915).
- [184] J.L. Miesel, U.S. Publ. Patent Appl. B 503,579, 10. Febr. 1976.
- [185] J.W. Timberlake & J.C. Stowell, "Preparative Procedures", in S. Patai (ed.), "The chemistry of the hydrazo, azo and azoxy groups", S. 69-107, Wiley-Interscience, London - New York - Sydney - Toronto 1975.
- [186] M.H. Akhtar, R.S. McDaniel, M. Feser & A.C. Oehlschlager, Tetrahedron 24, 3899 (1968); N.P. Marullo, C.B. Mayfield & E.H. Wagener, J. Am. Chem. Soc. 90, 510 (1968).
- [187] N.C. Sogani & S.C. Bhattacharyya, Anal. Chem. 28, 81 (1956).
- [188] E. Bamberger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29, 102 (1896).
- [189] T. Mitsunashi, Y. Osamura & O. Simamura, Tetrahedron

- Lett. 1965, 2593; B. Behera & P.S. Zacharias, Spectrochim. Acta 27A, 2273 (1970).
- [190] S. 695-745 in Ref. [19].
- [191] P.A.S. Smith, "Open-chain nitrogen compounds", Vol. 2, p. 341, W.A. Benjamin, New York - Amsterdam 1966.
- [192] E. Bamberger & E. Renauld, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30, 2278 (1897).
- [193] A.B. Boese, Jr., L.W. Jones & R.T. Major, J. Am. Chem. Soc. 53, 3530 (1931).
- [194] T. Mitsuhashi & O. Simamura, J. Chem. Soc. (B) 1970, 705.
- [195] L. Hoesch, Helv. Chim. Acta im Druck.
- [196] T.A. Bryce & J.R. Maxwell, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1965, 206; R. Grigg & B.D. Odell, J. Chem. Soc. (B) 1966, 218; J.H. Bowie, S.-O. Lawesson, B.S. Larsen, G.E. Lewis & G. Schroll, Aust. J. Chem. 21, 2031 (1968).
- [197] S.W. Tam, "Mass spectra of hydrazo, azo and azoxy compounds", in S. Patai (ed.), "The chemistry of the hydrazo, azo and azoxy groups", S. 109, Wiley-Interscience, London - New York - Sydney - Toronto 1975.
- [198] J.H. Beynon, R.A. Saunders & A.E. Williams, Ind. Chim. Belge 1964, 311.
- [199] G. Schroll, R.G. Cooks, P. Klemmensen & S.-O. Lawesson, Arkiv f. Kemi 28, 413 (1968).
- [200] J. Epsztajn & A.R. Katrizky, Tetrahedron Lett. 1969, 4739.
- [201] A.H. Lamberton, I.O. Sutherland, J.E. Thorpe & H.M. Yusuf, J. Chem. Soc. (B) 1968, 6.

- [202] D. Seebach, R. Dach, D. Enders, B. Renger, M. Jansen & G. Brachtel, *Helv. Chim. Acta* 61, 1622 (1978).
- [203] L.A. Errede, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 949 (1961).
- [204] L.A. Carpino, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 2196 (1962).
- [205] H.D.K. Drew & H.H. Hatt, *J. Chem. Soc.* 1937, 16.
- [206] J. Bathnagar & M.V. George, *J. Org. Chem.* 33, 2407 (1968).
- [207] M.P. Servé, W.A. Feld, P.G. Seybold & R.N. Steppel, *J. Heterocycl. Chem.* 12, 811 (1975).
- [208] J. Trotter, *Acta Crystallogr.* 12, 884 (1959).
- [209] H.H. Cady, A.C. Larson & D.T. Cromer, *Acta Crystallogr.* 16, 617 (1963).
- [210] R.J. Gillespie, "Molekülgeometrie", Verlag Chemie, Weinheim, 1975.

